



Melanie Roselyne Rodrigues Rosalino

Licenciatura em Ciências de Engenharia do Ambiente

Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia do Ambiente, Perfil Sanitária

Orientador: Maria Gabriela L. S. Féria de Almeida,
Professora Doutora na Universidade Nova de Lisboa,
Faculdade de Ciências e Tecnologia

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Isabel Peres

Arguente: Prof. Doutora Maria Luísa Castro

Vogal: Prof. Doutora Maria Gabriela L.S. Féria de Almeida



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2011

Potenciais Efeitos da Presença de Alumínio na Água de Consumo Humano

Copyright, em nome de Melanie Roselyne Rodrigues Rosalino, da FCT/UNL e da UNL.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Antes de mais, os primeiros agradecimentos vão para a minha coordenadora científica, Professora Doutora Maria Gabriela L. S. Féria de Almeida , pelo seu empenho, rigor, exigência e apoio fundamentais ao desenvolvimento da presente dissertação.

Agradeço à família da Guanabara, Teresa, Lia, Marta e Joana, e aos amigos Juana, Rita, Patrícia, Ivo, Angela, Ana, Dina, Frias, o apoio, o companheirismo, e, sobretudo, toda a amizade que me dão.

À minha família pelo apoio e carinho sempre demonstrado.

À minha mãe por tudo e pelo resto, não sei como agradecer.

RESUMO

Na água destinada ao abastecimento público é comum a existência de um residual de alumínio, não só pela sua presença na água de origem para captação como também pela utilização recorrente de coagulantes à base de sais de alumínio no tratamento. Apesar de se tratar de um elemento onipresente, é a sua presença na água de consumo que tem levantado maiores dúvidas em relação aos efeitos que pode vir a ter na saúde. Este residual de alumínio tem vindo a ser objecto de inúmeros estudos científicos, uma vez que pode estar implicado em diversas doenças do foro neurológico. O alumínio tem sido frequentemente associado à etiologia ou patogénese da doença de Alzheimer, não sendo, no entanto, ainda possível referi-lo como elemento causal da doença.

Este trabalho tem como principal objectivo o estudo dos potenciais efeitos na saúde resultantes da utilização de sais de alumínio no tratamento convencional de água destinada ao abastecimento público. Foi feita uma revisão bibliográfica donde se destacaram alguns estudos considerados mais relevantes, os quais foram analisados e criticados. Outro objectivo deste trabalho incide na compreensão das causas da presença de determinados teores de alumínio no final do tratamento, e as possíveis soluções para este problema. Foram revistas e analisadas as etapas de produção que influenciam as concentrações finais deste elemento, evidenciando-se os problemas que podem ocorrer e as soluções que existem.

Apesar da incerteza associada e da necessidade de investigação adicional, conclui-se que existem evidências de que a exposição proveniente da ingestão de água contendo alumínio mesmo a níveis legislados pode representar danos para a saúde, particularmente a nível neurológico. Assim, e pelo princípio da precaução, devem ser tomadas medidas para a minimização dos teores de alumínio no final do tratamento.

Palavras-Chave:

Alumínio – Água de Abastecimento Público – Doença de Alzheimer – Estação de Tratamento de água – Funções Cognitivas – Sulfato de alumínio

ABSTRACT

The presence of residual aluminium is common in drinking water, not only because of the natural occurrence in raw waters but also because of the use of Al-based coagulants in drinking water treatment. Although it's a ubiquitous element, its presence in drinking water has raised major concern about the effects that may have on health. This residual aluminium has been subject of several scientific studies, since it may be implicated in various neurological conditions. Aluminium has often been associated with the etiology or pathogenesis of Alzheimer's disease and it's not yet consensual to refer to it as a cause of the disease.

The main goal of this work is to study the potential health effects resulting from the use of aluminium salts in the conventional water treatment for public supply. A literature review was made and stood out the most relevant studies, which were analysed and criticized. Another goal of this work, focuses on the understanding the causes of the presence of certain levels of aluminium on finished water and the possible solutions to end this problem. The treatment stages that have influence in the final concentrations of this element were reviewed and analysed, and highlighted the problems that may occur and the solution that exist.

Although the uncertainty and the need for further investigation, may be concluded that there is evidence that exposure comes from drinking water containing aluminium even within legislated levels may represent damage to health, particularly on the neurological level. In addition, the precautionary principle should be taken into account to minimize the levels of aluminium at the end of treatment.

Keywords:

Aluminium – Aluminium Sulphate – Alzheimer's Disease – Cognitive Functions – Public Water Supply – Water Treatment Plant

ÍNDICE DE MATÉRIAS

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 NOTA INTRODUTÓRIA.....	1
1.2 JUSTIFICAÇÃO DO TEMA.....	2
1.3 OBJECTIVO.....	3
1.4 ESTRUTURA DO CONTEÚDO	3
2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO	5
2.1 ALUMÍNIO.....	11
2.1.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS.....	11
2.1.2 PRODUÇÃO E USOS	11
2.1.3 PRESENÇA NO AMBIENTE	12
2.1.4 EXPOSIÇÃO HUMANA.....	13
2.2 LEGISLAÇÃO	15
3. ALUMÍNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA DESTINADA AO ABASTECIMENTO	17
PÚBLICO	17
3.1 OPERAÇÕES E PROCESSOS UNITÁRIOS QUE INFLUENCIAM A PRESENÇA DE .. ALUMÍNIO NA ÁGUA DESTINADA AO ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	17
3.1.1 COAGULAÇÃO	18
3.1.1.1 Coagulantes com Base de Alumínio	19
3.1.1.2 Factores que afectam o processo de Coagulação.....	24
3.1.2 FLOCULAÇÃO	28
3.1.3 JAR-TEST	29
3.1.4 SEDIMENTAÇÃO	29
3.1.5 FILTRAÇÃO	30
3.2 ESPECIAÇÃO DO ALUMÍNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA	31
ABASTECIMENTO PÚBLICO	31
3.3 POTENCIAIS CAUSAS DA PRESENÇA DE ALUMÍNIO NAS ÁGUAS DE.....	38
ABASTECIMENTO PÚBLICO	38
3.3.1 CAUSAS DECORRENTES DO TRATAMENTO DE ÁGUA	39
3.3.2 CAUSAS DECORRENTES DA MANUTENÇÃO E CONTROLO	42

4.	EFEITOS DO ALUMÍNIO PRESENTE NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO.....	43
4.1	EFEITOS NO TRATAMENTO	43
4.2	EFEITOS NA SAÚDE PÚBLICA.....	44
5.	REMOÇÃO/MINIMIZAÇÃO DO ALUMÍNIO PRESENTE NAS ÁGUAS DESTINADAS AO ABASTECIMENTO PÚBLICO	53
5.1	REMOÇÃO	53
6.	DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	57
7.	PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO.....	59
	BIBLIOGRAFIA.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de tratamento de água de origem superficial (a cinzento mais escuro representam-se as operações e processos unitários mais frequentes).....	8
Figura 2.2 - Absorção diária e distribuição do alumínio no organismo humano.....	15
Figura 3.1 – a) Diagrama de equilíbrio de solubilidade em água dos hidróxidos de alumínio. A zona limitada a traçado é região onde poderão operar. b) Diagrama teórico de solubilidade para alúmen em água destilada.	21
Figura 3.2 – Diagrama teórico de solubilidade para PACL em água destilada.	22
Figura 3.3 – Vista conceptual das reacções de sulfato de alumínio e PACL no processo de coagulação.	23
Figura 3.4 – Zonagem da destabilização e restabilização a um dado pH tendo em conta a dose . de coagulante e a concentração de colóides.....	27
Figura 3.5 – Esquema das várias fracções de alumínio.	32
Figura 3.6 – Distribuição teórica das espécies de alumínio, aquando da utilização de sulfato de. alumínio.	33
Figura 3.7 – Distribuição teórica de espécie de alumínio para soluções de PACL ($Al_T=1\text{ mg/L}$).	34
Figura 3.8 – Efeitos das concentrações de AH e AF na especiação do alumínio a $pH = 7,5$	35
Figura 3.9 – Efeitos da concentração do fluoreto na especiação do alumínio a 293,15K, para valores de pH de 6,50 e 7,50.	36
Figura 3.10 – Efeito da concentração do ácido silícico mononuclear e polinuclear na especiação do alumínio (a 293,15 K).....	37
Figura 3.11 – Alumínio residual determinado realizando <i>Jar-Tests</i> e usando uma membrana de filtros entre 0,05 e 0,45 μm	40
Figura 3.12 – Efeito da dosagem no residual de alumínio. (Amostra de água bruta com..... $pH = 8,5 \pm 0,20$).....	41
Figura 4.1 – Ilustração do fenómeno de deposição de alumínio nas tubagens. a) No caso de água com alta dureza. b) No caso de água com baixa dureza. (1) Camada de cálcio e carbonato de magnésio. (2) Depósito de cálcio e carbonato de magnésio/alumínio.	44

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Esquemas-tipo para os diferentes níveis de qualidade estipulados no.....	
Decreto-Lei 236/98.	6
Tabela 2.2 - Categorias dos parâmetros a analisar para verificação da qualidade da água.....	
para produção de água para abastecimento público presentes no Decreto-Lei 236/98.	7
Tabela 2.3 – Principais fontes de contaminação da água destinada ao consumo público.	9
Tabela 2.4 – Potenciais contaminantes num sistema de abastecimento de água para.....	
consumo público.	10
Tabela 3.1- Comparação das características básicas entre o sulfato de alumínio e o PACL....	24
Tabela 4.1 – Estudo epidemiológicos sobre a associação entre o alumínio na água de.....	
abastecimento público e distúrbios cognitivos, demência e DA.	48
Tabela 5.1 – Processos para a remoção de alumínio na água.	54

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Al – Alumínio

Al(OH)₃ – Hidróxido de Alumínio

Al₁₃ – Polímero de Alumínio

Al₂(SO₄)₃ – Sulfato de Alumínio

Al₂(SO₄)₃.14H₂O – Sulfato de Alumínio Comercial

Al₂O₃ – Óxido de Alumínio

Al³⁺ – Alumínio Trivalente

AF – Ácido Fúlvico

AH – Ácido Húmico

Alúmen – Sulfato de Alumínio

Ca(OH)₂ – Hidróxido de Cálcio

CaCO₃ – Carbonato de Cálcio

CAP – Carvão Activado em Pó

DA – Doença de Alzheimer

DP – Doença de Parkinson

ETA – Estação de Tratamento de Água

F⁻ – Ião Fluoreto

Fe – Ferro

FeCl₃ – Cloreto de Ferro

MON – Matéria Orgânica Natural

Mn – Manganês

Na₂CO₃ – Carbonato de Sódio

PO₄³⁺ – Fosfato

SO₄²⁻ – Sulfato

SOC – Substâncias químicas orgânicas sintéticas

1. INTRODUÇÃO

1.1 NOTA INTRODUTÓRIA

As alterações climáticas, o desenvolvimento das indústrias, o crescente conhecimento científico e a alteração dos padrões da sociedade suscitam, nos dias de hoje, a emergência de novos desafios no que respeita a qualidade da água destinada ao consumo humano.

Nas últimas décadas, a preocupação central no tratamento de água para consumo humano deixou de ser apenas a qualidade microbiológica da água, passando, com o conhecimento dos efeitos da exposição na saúde humana a substâncias químicas, a englobar também a qualidade química da água.

Existem diversas fontes de contaminação da água destinada ao consumo público. De uma forma geral, é possível categorizá-las em duas fontes: contaminantes presentes nas águas para captação e contaminantes utilizados ou formados durante o tratamento e distribuição de água.

O Alumínio (Al) é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, estando presente em todas as águas superficiais, concomitantemente sais de alumínio, como o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio, são comumente utilizados como agentes coagulantes no tratamento de água para consumo humano. A possível contribuição para o acréscimo do teor em Al na água tratada e os conhecidos ou suspeitos efeitos na saúde humana tem suscitado interesse e preocupação no seio da comunidade científica.

A exposição humana ao alumínio é inevitável, uma vez que está presente numa vasta gama de produtos e é utilizado em diversas áreas. No entanto, existe uma considerável preocupação no que respeita ao alumínio que é ingerido tanto nos alimentos como na água, em especial na água. Essa preocupação está assente nas espécies de alumínio presentes na água, uma vez que estas podem apresentar maior potencial de biodisponibilidade e serem mais facilmente absorvidas pelo trato gastrointestinal.

Foram vários os estudos que evidenciaram a ligação entre o alumínio presente na água e múltiplas doenças do foro neurológico, como a encefalopatia após tratamento de diálise, a doença de Parkinson, a esclerose lateral amiotrófica e, em particular, a doença de Alzheimer. No entanto, apesar da abundância de estudos, o mecanismo pelo qual o alumínio exerce os seus efeitos tóxicos no cérebro não é completamente compreendido, e por isso a relação referida anteriormente é apenas considerada uma forte suspeita.

Outro factor decorrente da existência de residual de alumínio em águas tratadas que tem merecido a atenção é a possibilidade da turvação aumentar reduzindo a eficiência de desinfecção e o alumínio precipitar em $\text{Al}(\text{OH})_3$ durante a distribuição, diminuindo assim a capacidade de transporte na rede de distribuição.

Apesar do conhecimento dos potenciais efeitos da presença de residual de alumínio na água de consumo na saúde humana; na legislação portuguesa, este parâmetro é considerado como indicador e o seu controlo é de rotina apenas quando é utilizado um agente coagulante com base neste elemento, caso contrário é considerado um parâmetro de controlo de inspecção. A determinação das concentrações, é apenas feita para o alumínio total e particulado, não é efectuado um perfil do alumínio ao longo do tratamento, e no mínimo não é feito um controlo das espécies presentes deste elemento no final do tratamento, uma vez que a sua toxicidade e biodisponibilidade depende da espécie.

1.2 JUSTIFICAÇÃO DO TEMA

A qualidade da água é um factor determinante para a existência, para o bem-estar e desenvolvimento das sociedades, a necessidade de garantir a distribuição de água com inequívoca qualidade é imprescindível.

Nas últimas décadas, a presença de um residual de alumínio nas águas de consumo tem-se tornado objecto de preocupação e discussão por entre a comunidade científica. Esta preocupação está assente na ligação feita, em diversos estudos, entre a presença de teores de alumínio na água de consumo humano e doenças do foro neurológico (como a neurodegeneração, encefalopatia, demência dialítica, doença de Alzheimer e alterações neuro-comportamentais) e na possível contribuição para a formação de turvação no final do tratamento, reduzindo, assim, a eficiência do processo de desinfecção.

O alumínio que está presente de forma natural e antropogénica nas águas utilizadas na produção de água para abastecimento público e o alumínio contido no agente coagulante utilizado no tratamento da água é transformado em várias formas durante o tratamento. Essa especiação que o alumínio sofre está intimamente ligada à sua biodisponibilidade e toxicidade.

A existência de casos em Portugal e no Mundo de elevadas concentrações de alumínio nas águas destinadas ao consumo humano, a incerteza associada e o possível risco para a saúde humana, justificaram a elaboração deste trabalho.

1.3 OBJECTIVO

Perante a incerteza associada aos possíveis efeitos na saúde humana da presença de alumínio na água para consumo, e a situação actual no que respeita o controlo deste parâmetro na água destinada ao abastecimento público, este trabalho tem por objectivo contribuir para a compreensão dos potenciais riscos para a saúde, analisando vários estudos científicos sobre o tema. Serão também analisadas as causas da formação de residual, alternativas e soluções para o problema, contribuindo assim para a sua compreensão e possível solucionamento.

1.4 ESTRUTURA DO CONTEÚDO

Este primeiro capítulo, Introdução, é um capítulo introdutório onde é feito um enquadramento geral ao tema e definido o objectivo do presente trabalho. Este capítulo permitirá ao leitor familiarizar-se com o tema.

No segundo capítulo, Enquadramento Teórico, será feita uma abordagem generalizada ao tema, expondo conceitos e informação relevante para o seu entendimento. Far-se-á uma exposição sobre o elemento alumínio para compreender o seu comportamento na sociedade e no ambiente de forma a aproximar o leitor da realidade em que ele se enquadra. Posteriormente, será transposto para o âmbito do trabalho, o alumínio no tratamento.

O terceiro capítulo, Alumínio no Tratamento de Água Destinada ao Abastecimento Público, pretende expor as operações e processos unitários que possam influenciar as concentrações de alumínio no final do tratamento, caracterizar o elemento em estudo durante o tratamento, analisando a influência de diversos factores e pretende também compreender o surgimento do alumínio residual nas águas tratadas. É feita uma análise às causas potenciadoras da presença do alumínio na água destinada ao consumo humano, seguindo todo o processo de tratamento desde a captação à distribuição. Nesta análise, serão abordadas apenas as águas de origem superficiais, uma vez que são estas que estão mais expostas à incorporação do Al.

No quarto capítulo, Efeitos do Alumínio Presente na Água de Abastecimento Público, serão referenciados os vários efeitos conhecidos na saúde humana e as implicações no sistema de tratamento de água. Também neste capítulo serão apresentados casos ocorridos em que tenha sido distribuída água com elevadas concentrações de alumínio e as suas causas.

O quinto capítulo, Remoção/Minimização do Alumínio Presente na Água de Abastecimento Público, enunciará algumas soluções por forma a tentar minimizar o problema.

O sexto capítulo, Discussão e Conclusão, apresenta as conclusões retiradas na elaboração do presente trabalho e propõe sugestões para a minimização das concentrações de alumínio na água produzida para abastecimento público.

No sétimo e último capítulo, Propostas de Trabalho Futuro, são propostas sugestões de trabalhos futuros e pontos de interesse que não puderam ser convenientemente abordados.

2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO

A água é um recurso natural essencial à vida humana, animal e vegetal, sendo uma importante componente para assegurar a integridade e sustentabilidade dos ecossistemas mundiais. Este recurso responde às necessidades fundamentais do homem, sendo um elemento chave no desenvolvimento económico, social e cultural.

Estima-se que a água doce representa apenas 2,5% do *stock* de água existente na Terra e que menos de 1% da água doce está disponível para consumo (Gleick *et al.*, 2009). Esta reduzida porção dos recursos de água utilizável pelo homem está a ser intensamente explorada e degradada a uma velocidade alarmante, destabilizando o equilíbrio ambiental e a renovação natural deste recurso.

A água praticamente não existe no seu estado mais puro. Apresenta a capacidade de dissolver diversas substâncias naturais e antropogénicas e transportar matéria em suspensão, tornando-a indesejável para consumo sem tratamento. A alteração da sua composição pode trazer graves prejuízos para a saúde uma vez que a água se pode tornar um perigoso veículo transmissor de doenças.

Para cada uso a água tem diferentes exigências, no que diz respeito a água destinada ao abastecimento público esta deve atender a rigorosos critérios de qualidade por forma a não causar danos na saúde dos consumidores.

Ao longo da história, a qualidade da água destinada ao consumo humano tem sido um factor determinante no bem-estar das populações. Actualmente, embora ainda hajam casos epidémicos ocasionais causados por agentes infecciosos transportados na água de consumo, as doenças transmitidas pela água têm sido, em geral, facilmente controláveis, e em países tecnologicamente avançados a água de consumo está livre dos agentes que, em décadas anteriores, eram contaminantes comuns (Manahan, 2005).

Na produção de uma água potável e segura para os consumidores, a abordagem deve ser multidisciplinar envolvendo áreas como a microbiologia, a química, a física, a engenharia, a saúde pública e a gestão.

Foi no século passado que esta área experimentou bastantes avanços e se desenvolveu, e nos últimos 30 anos revolucionaram-se as operações de desinfecção e filtração, uma vez que o conhecimento do comportamento dos compostos e organismos indesejados se tornou cada vez maior e, a pressão pública assim como as evidências nos efeitos na saúde, tornaram-no inevitável.

Como irá ser referido no ponto 2.2, em Portugal as normas de qualidade da água para consumo humano estão constantes no Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, resultante da revisão do Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro e este último da adaptação do Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto de 1998. No Decreto-Lei n.º 306/2007 estão expostos os padrões de potabilidade que a água deve atender e os critérios de qualidade das origens de água destinada ao abastecimento humano.

De acordo com a legislação vigente, as águas superficiais destinadas à produção de água para consumo humano, devem ser sujeitas a diferentes tipos de tratamento de acordo com a sua qualidade. De acordo com o Anexo 1 do Decreto-Lei n.º 236/98 estão fixadas as normas de qualidade correspondentes a cada esquema-tipo de tratamento. São três os esquemas-tipo de tratamento propostos referentes a três níveis decrescentes de qualidade: A1, A2 e A3.

Tabela 2.1- Esquemas-tipo para os diferentes níveis de qualidade estipulados no Decreto-Lei 236/98.

Classe	Tratamento recomendado
A1	Tratamento físico e desinfecção
	- filtração rápida
	- desinfecção
A2	Tratamento físico, químico e desinfecção
	- pré oxidação
	- coagulação química
	- sedimentação
	- filtração rápida
	- desinfecção
A3	Tratamento físico, químico, de afinação e desinfecção
	- pré-oxidação
	- coagulação química
	- adsorção com carvão activado
	- sedimentação
	- filtração
	- desinfecção

Os parâmetros que deverão ser analisados para verificação da qualidade da água para produção de água para abastecimento estão agrupados em três categorias patentes na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Categorias dos parâmetros a analisar para verificação da qualidade da água para produção de água para abastecimento público presentes no Decreto-Lei 236/98.

Categoria		
I	II	III
pH	Ferro dissolvido	Fluoretos
Cor	Manganês	Boro
Sólidos Suspensos Totais	Cobre	Arsénio
Temperatura	Zinco	Cádmio
Condutividade	Sulfatos	Crómio total
Cheiro	Agentes de Superfície	Chumbo
Nitratos	Fenóis	Selénio
Cloretos	Azoto Kjeldahl	Mercúrio
Fosfatos	Coliformes totais	Bário
Carência Química de Oxigénio	Coliformes fecais	Cianeto
Taxa de saturação de oxigénio dissolvido		Hidrocarbonetos dissolvidos ou emulsionados
Carência bioquímica de oxigénio		Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
Azoto amoniacal		Pesticidas – total
		Detergentes aniónicos
		Estreptococos fecais
		Salmonelas

Os sistemas de abastecimento público apresentam várias componentes, nomeadamente a captação, adução, estações elevatórias, estações de tratamento de água (ETA) e redes de distribuição, numa forma geral deve-se considerar uma origem para a água, o seu transporte, o seu tratamento e, finalmente, a sua utilização.

As características associadas a um bom serviço de abastecimento público resumem-se a (Alves, 2005):

- qualidade: a água deve ser segura para a saúde humana e deve ser esteticamente agradável, ou seja, isenta de partículas, matéria orgânica natural (MON) e microrganismos patogénicos;
- quantidade: o serviço deve ser capaz de cobrir as necessidades;
- continuidade: o serviço deve ser contínuo (24h/dia todos os dias da semana sem interrupções);
- custo: a água deve ter um custo razoável, de forma a que toda a população possa ter acesso e, por outro lado, deve garantir o cobrimento das despesas de operação e manutenção do sistema;
- controlo operacional – a operação e manutenção do sistema deve funcionar de forma preventiva e correctiva para assegurar um bom funcionamento.

O tratamento é uma fase fulcral no sistema de abastecimento. Processa-se em várias etapas, distinguindo-se as operações unitárias (que se assentam em princípios físicos) e os processos unitários (que se assentam em princípios químicos ou biológicos).

Existem múltiplos esquemas de tratamento variantes de sequências ditas convencionais. A título de exemplo apresenta-se na Figura 2.1 uma sequência de processos e operações unitários que configuram num sistema de tratamento de água de origem superficial do tipo A2/A3.

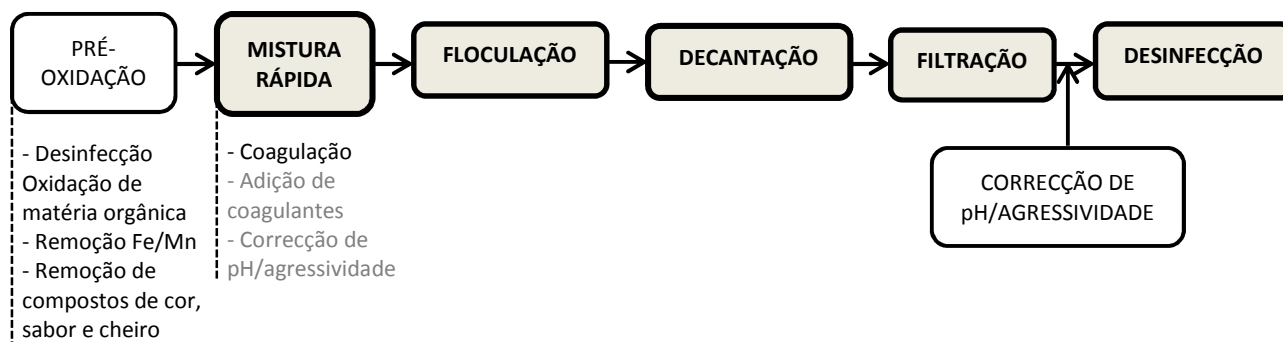


Figura 2.1 – Esquema de tratamento de água de origem superficial (a cinzento mais escuro representam-se as operações e processos unitários mais frequentes)

(Adaptado de: Rosa *et al.*, 2009)

- Pré-Oxidação – destina-se à desinfecção primária da água, à oxidação da matéria orgânica e inorgânica, à remoção de ferro e manganês. Diminui substancialmente compostos de cor, sabor e cheiro;
- Mistura Rápida – operação unitária onde se materializa a coagulação na qual se adiciona um agente coagulante (usualmente sais de alumínio) com o intuito de favorecer a agregação das substâncias em suspensão, pode, eventualmente, ser feita uma correção de pH e/ou agressividade, normalmente aqui contemplada para aumentar a eficiência do processo coagulação/floculação. A mistura rápida pode também acomodar o doseamento de suspensão de carvão activado em pó (CAP) com o objectivo de adsorver a matéria orgânica natural (MON) e microcontaminantes orgânicos;
- Floculação – é materializada numa câmara de mistura lenta, é nesta fase que se formam os agregados da matéria em suspensão destabilizada (flocos);
- Decantação – garante a separação gravítica dos flocos formados, garantindo a clarificação da água;
- Filtração – operação unitária responsável pela remoção das partículas que permanecem em suspensão na água clarificada e, também, de uma fracção da população microbiana. É materializada recorrendo a filtros (gravíticos ou por pressão) cujo meio filtrante é normalmente de areia ou de areia e antracite;
- Desinfecção – processo unitário que garante a eliminação/inactivação da totalidade dos agentes patogénicos ainda presentes na água e deverá assegurar protecção a

eventuais recontaminações durante o transporte, armazenamento e distribuição. É materializada, geralmente, através da adição de doses de cloro que garantam residual de cloro livre ou combinado.

Como foi referido anteriormente, a qualidade da água destinada ao consumo humano depende essencialmente da qualidade da água bruta e da eficiência do tratamento a que está sujeita, e é a qualidade da água bruta que condiciona a sequência de processos e operações unitárias que deverá ser utilizada no tratamento de água para abastecimento público.

Num sistema de abastecimento de água, são quatro os pontos onde podem surgir problemas na qualidade da água: na água de origem, na etapa de tratamento, na rede de distribuição e nas instalações hidráulicas dos imóveis (Gray, 1999). Na Tabela 2.3 estão descritas as principais causas de contaminação da água nos quatro pontos referidos.

Tabela 2.3 – Principais fontes de contaminação da água destinada ao consumo público, ao longo do sistema de abastecimento.

(Adaptado de: Gray, 1999)

Origem de Água	Geologia
	Uso do solo
	Poluição
Sistema de Tratamento	Eficiência dos processos unitários
	Adição de agentes químicos
Sistema de Distribuição	Material das tubagens e revestimento
	Organismos
	Contaminação
Instalações prediais	Material das tubagens e reservatórios
	Contaminação
	Instalação deficiente

Nos dias que correm e principalmente nos países desenvolvidos, a grande preocupação no que respeita a segurança da água para consumo humano é a potencial presença de poluentes químicos nas águas de origem. Estes podem incluir químicos orgânicos, inorgânicos e metais pesados de origem industrial, de escoamentos urbanos e da agricultura (Manahan, 2005). Adicionalmente, a utilização de reagentes químicos na produção de água para abastecimento público também tem suscitado alguma preocupação, na medida em que existe a possibilidade da formação de subprodutos ou residuais no final do tratamento. Na Tabela 2.4 estão listados os principais contaminantes que podem surgir nas quatro etapas do sistema de abastecimento de água enunciadas no parágrafo anterior.

Tabela 2.4 – Potenciais contaminantes num sistema de abastecimento de água para consumo público.

(Adaptado de: Gray, 1999)

Origem de Água	Tratamento	Distribuição	Instalações domésticas
Nitrato	Alumínio	Sedimentos	Chumbo
Pesticidas	Cor	Cor	Cobre
Solventes industriais	Cloro	Asbestos	Zinco
Odor e sabor	Odor e sabor	Odor e sabor	Odor e sabor
Ferro	Ferro	Ferro	Fibras
Manganês	Trihalometanos	PAH	Corrosão
Dureza	Fluoreto	Biofilme	Organismos
Organismos patogénicos	Organismos patogénicos	Organismos patogénicos	patogénicos
Algas tóxicas	Nitrito		
Radão e substâncias radioactivas			

A possível formação de um residual de alumínio tem sido considerada, nos últimos anos, um aspecto indesejado na prática do tratamento de água para abastecimento. Desde logo, a presença de alumínio nas massas de água superficiais, causada em grande parte pelas frequentes chuvas ácidas, pode levar à ocorrência de um residual, acresce ainda o facto de serem utilizados comumente sais de alumínio como coagulantes no processo de tratamento da água. Estudos realizados na China, Estados Unidos da América e Europa demonstraram que a utilização de sais de alumínio no processo de coagulação pode aumentar significativamente as concentrações de residual de alumínio nas águas tratadas (Wang *et al.*, 2010 a.). O surgimento do residual de alumínio nas águas tratadas depende muito das espécies do elemento presentes na água bruta assim como das condições de funcionamento da estação de tratamento de água.

A presença de alumínio na água de consumo público tem levantado muitas questões. Em primeiro lugar a altas concentrações de alumínio nas águas tratadas (segundo Srinivasan *et al.* (1999) concentrações de 3,6 a 6 mg/l) está subjacente o aumento da turvação, diminuindo a eficiência da desinfecção, e também a precipitação em hidróxido de alumínio na rede de distribuição reduzindo a capacidade hidráulica desta. Por outro lado, e não menos preocupante, é a existência de uma forte suspeita de que a presença de um residual de alumínio na água de abastecimento público possa estar ligado a diversas doenças neurodegenerativas, como a doença de Alzheimer e encefalopatias secundárias à diálise (Srinivasan *et al.*, 1999).

A maioria das estações de tratamento de água destinada ao abastecimento público apenas efectua medições de Al total e Al particulado, no entanto esta informação não é suficiente e não explica o aumento das concentrações de Al. O conhecimento das diferentes formas presentes

do alumínio é muito importante, não só pelo facto de permitir avaliar a eficiência das operações e processos unitários da linha de tratamento como também porque a toxicidade do alumínio depende da sua especiação.

2.1 ALUMÍNIO

O Al está presente em reduzidas quantidades nos organismos vivos, mas é abundante no meio ambiente. Representando 8,8 % da crosta terrestre, este metal é o terceiro elemento mais abundante depois do oxigénio e sílica.

2.1.1 PROPRIEDADES QUÍMICAS E FÍSICAS

O Alumínio pertence ao grupo IIIA da tabela periódica, tem número atómico 13 e um peso atómico de 26,98. O seu ponto de fusão é a 660°C e o ponto de ebulição a 2327°C. Com uma densidade de 2,70g.cm⁻³, o Al não é um metal pesado (Merian *et al.*, 2004). Encontra-se nos compostos químicos, salvo poucas excepções, na forma Al³⁺. São conhecidos nove isótopos do alumínio, com números de massa entre 23 e 30, ocorrendo naturalmente, apenas, os isótopos 27Al e 26Al, sendo o primeiro o mais abundante e o segundo o mais estável. Quimicamente, o alumínio caracteriza-se por ser altamente reactivo, ter elevada afinidade para o hidrogénio na fase líquida e por ter uma forte tendência para formar compostos de óxido de alumínio (Al₂O₃). Pode também complexar com espécies ricas em electrões, como o flúor e o cloro. O seu carácter anfotérico permite-lhe reagir com ácidos inorgânicos e bases fortes. É um elemento metálico trivalente, leve, maleável, dútil, resistente à corrosão, com elevada condutividade eléctrica, de cor branca-prateada e sem odor característico. Devido às suas propriedades tem uma vasta utilização (Manahan, 2005).

2.1.2 PRODUÇÃO E USOS

Devido à sua natureza o Al nunca é encontrado livre na natureza e sim associado a outros minerais, como a bauxite, a gibbsita e a criolita. A bauxite é o principal minério de Al, compreende 99% deste metal. Para extrair o Al da bauxite são necessárias grandes quantidades de energia hidroeléctrica. Dada a quantidade de energia requerida, os principais produtores deste metal são a Rússia, a China, os Estados Unidos da América e o Canadá, uma vez que estes países são capazes de produzir elevadas quantidades de energia hidroeléctrica e muitos possuem reservas de bauxite. Em 2004 a produção mundial de alumínio, alumina e hidróxido de alumínio foi, aproximadamente, 30, 63 e 5 milhões de toneladas por ano,

respectivamente. A reciclagem de Al é uma importante fonte deste metal, mais de 7 milhões de toneladas de Al são recuperadas por ano (MII, 2010) (Krewskiab *et al.*, 2007). Existem mais de 4000 utilizações nas mais diversas áreas, como por exemplo na electrotécnica, transportes, construção civil, mobiliário, equipamentos de cozinha, contentores, tintas, explosivos químicos, medicina, cosmética, e na indústria alimentar. Os sais de alumínio são também usualmente utilizados no tratamento de águas como agente coagulante (WHO, 2003).

2.1.3 PRESENÇA NO AMBIENTE

A presença do Al é abundante no meio ambiente, está presente no solo, ar e água. Pode ter origens naturais ou antropogénicas. Os processos naturais são os principais responsáveis pela redistribuição do Al no ambiente. São vários os processos que influenciam a mobilidade e subsequente transporte do Al no ambiente. Podem-se destacar os seguintes: especiação química, fluxos hidrológicos, factores temporais e espaciais relacionados com a interacção solo-água e a composição e estrutura geológica do local (Imray *et al.*, 1998). A contribuição antropogénica é feita essencialmente através da deposição de emissões atmosféricas geradas nos processos industriais (Krewskiab *et al.*, 2007), por escoamentos advindos das actividades mineiras (Hemat, 2009), lixiviação e erosão dos solos e pela emissão de efluentes residuais domésticos e industriais (Mendes e Oliveira, 2004).

O Al está presente, na natureza, apenas no estado oxidado Al^{3+} ($1s^2 2s^2 2p^6$). Grandes quantidades do elemento estão em alumino-silicatos (micas, feldspatos), hidróxidos e óxidos de Al (em particular bauxite). A sua carga eléctrica e o pequeno raio iónico ($0,51\text{\AA}$) proporcionam ao Al^{3+} um forte efeito de polarização a átomos adjacentes e, por isso, não é encontrado livre na natureza. Está normalmente combinado com outros elementos como os hidróxidos, silicatos, sulfatos e fosfatos. A maioria dos sais de Al é caracterizada pela sua alta insolubilidade, num intervalo de pH entre 6 e 8. A solubilidade é alcançada em condições ácidas ($\text{pH} < 6$) ou alcalinas ($\text{pH} > 8$), e/ou na presença de ligandos complexos (Giordano e Costantini, 1993) o que reflecte a sua natureza anfotérica. De acordo com o que foi referido, a dependência do pH e a considerável presença nos solos e sedimentos, é de esperar que existam concentrações elevadas de Al dissolvido em ambientes ácidos ou com reduzida capacidade tampão e sujeitos a *inputs* ácidos. As chuvas ácidas, a desflorestação e a alteração das técnicas agrícolas são algumas das causas mais comuns da acidificação dos solos e consequente dissolução do Al. O aumento da solubilidade induz mudanças na especiação do Al, podendo alterar-se da forma particulada e orgânica menos tóxica às espécies de monómeros inorgânicos mais tóxicas (em geral Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) (Guibaud e Gauthier, 2003) (Weng *et al.*, 2002). O aumento das concentrações das espécies de monómeros inorgânicos de Al nas águas superficiais tem como consequências a perda de numerosas espécies de peixes, invertebrados e perda de plâncton, diminuindo a diversidade de espécies presentes nas massas de água em questão. Estas formas são as principais responsáveis pela

toxicidade do Al pois estas são capazes de atravessar as membranas biológicas (Warby *et al.*, 2008; Alberti *et al.*, 2005; Imray *et al.*, 1998). Recentes estudos confirmaram também que elevadas concentrações de Al influenciam o ciclo do fósforo na massa de água, limitando a sua disponibilidade para o fitoplâncton e diminuindo assim a produtividade dessas massas de água (Kopáček *et al.*, 2001; Hemat, 2009). Elevadas concentrações de alumínio inorgânico tem efeitos biológicos adversos que são mitigados na presença de cálcio e ácidos orgânicos. Existe uma relação substancial entre a redução da riqueza de espécies e a mobilização das formas mais tóxicas de alumínio em águas acidificadas. Esta perda de diversidade é reflectida em todos os níveis tróficos (Imray *et al.*, 1998). O alumínio é tóxico para a biocenose aquática em águas ácidas e sem ou com reduzida capacidade tampão a partir de concentrações de 0,1mg/l (Hemat, 2009).

Várias autoridades internacionais estipularam normas de qualidade para o alumínio em águas superficiais e o valor de referência para a protecção da vida aquática varia entre 5 a 100 µg/l de alumínio solúvel (Alberti *et al.*, 2005).

O conhecimento da química do alumínio nas águas superficiais é essencial para compreender a sua toxicidade e biodisponibilidade. Vários factores influenciam a biodisponibilidade do Al, no entanto atribui-se um papel importante à matéria orgânica de composição heterogénea (ácidos húmicos por exemplo) e à sílica oligomérica (Alberti *et al.*, 2005).

A especiação do alumínio é dificultada em sistemas aquáticos uma vez que este elemento existe em numerosas formas, como: ião livre Al^{3+} , complexos de hidróxido de Al, complexos de monómeros de fluoreto e vários complexos orgânicos. A distribuição das espécies de Al depende de factores como o pH, a temperatura, a concentração total de ligandos específicos e do carbono orgânico dissolvido (COD). Para a sua determinação é necessário garantir a manipulação da amostra, armazenamento e processos de separação apropriados (Tria *et al.*, 2007).

2.1.4 EXPOSIÇÃO HUMANA

A exposição humana ao alumínio é inevitável. Passa pela presença natural do alumínio na natureza, isto é, nos alimentos, na água e no ar, e também pela consciente utilização e introdução diária deste elemento pelo homem, nos medicamentos, no tratamento de água, produtos de consumo, entre outros.

O Al está presente na atmosfera em todas as suas componentes, sendo a sua percentagem maior nas poeiras, tanto de origem natural como antropogénica. Nas áreas urbanas os níveis de Al estão, geralmente, entre 3,7 e 11,6 µg/kg. Os teores de Al no ar variam desde 0,0005 µg/m³ na Antárctica até mais de 8,0 µg/m³ em zonas industriais (WHO, 2003; Health Canada, 1998; ATSDR, 2008). A inalação de alumínio em áreas pouco poluídas é normalmente

reduzida, sendo abaixo dos 4 µg/dia. Em zonas industriais, onde os níveis de Al no ar são mais elevados, o *intake* pode exceder os 100 µg/dia. Derivado da exposição ocupacional, os trabalhadores podem inalar entre 3,5 e 7 mg/dia de alumínio (Health Canada, 1998).

Nas águas superficiais e na solução do solo, as concentrações de Al podem variar substancialmente, uma vez que dependem de características físico-químicas e geológicas. O Al dissolvido apresenta concentrações de 1,0 a 50 µg/l em águas com pH próximo do pH neutro, mas em condições mais ácidas ou com grandes teores de matéria orgânica as concentrações de Al aumentam, podendo atingir valores entre 500 e 1000 µg/l. Em situações extremas de acidificação, por exemplo causadas por descargas de minas, já foram medidas concentrações de Al dissolvido com valores até os 90 mg/l. Os níveis de Al nas águas destinadas a consumo público variam de acordo com os teores presentes nas águas de captação para a produção da água e de acordo com o tipo de coagulante utilizado no tratamento (WHO, 2003; Health Canada, 1998; ATSDR, 2008).

A exposição não ocupacional ocorre principalmente pela ingestão de alimentos e água, sendo que os alimentos contribuem em maior percentagem que a água. Um adulto, por dia, consome entre 1 e 20 mg de alumínio derivado das diferentes formas de exposição. Dos alimentos consome-se, em média, cerca de 8 mg Al/dia, correspondendo a aproximadamente 95% do consumo total. Estima-se que a contribuição da água para consumo varia entre 3 e 8% do consumo total diário de Al. Pessoas que regularmente tomam medicamentos contendo alumínio podem consumir até 5 g de alumínio por dia (WHO, 2003; Health Canada, 1998; ATSDR, 2008).

Apesar dos alimentos serem a principal entrada de alumínio no corpo humano, existe uma maior preocupação em relação àquele que está contido nas águas de consumo público. Esta preocupação reside no facto do alumínio estar presente na água em formas mais biodisponíveis e por isso facilitar a sua absorção pelo organismo (WHO, 2003; Health Canada, 1998). Aproximadamente 0,1 – 0,6 % do total de Al ingerido é absorvido, o excedente é excretado via fezes e urina. A biodisponibilidade do Al é fortemente influenciada pela forma dos compostos de Al e da presença, na dieta, de constituintes que podem complexar com o Al favorecendo ou inibindo a absorção (ATSDR, 2008).

Na Figura 2.2 estão resumidos os valores de absorção diária por tipo de exposição bem como a percentagem de alumínio que pode ser acumulável no organismo humano.

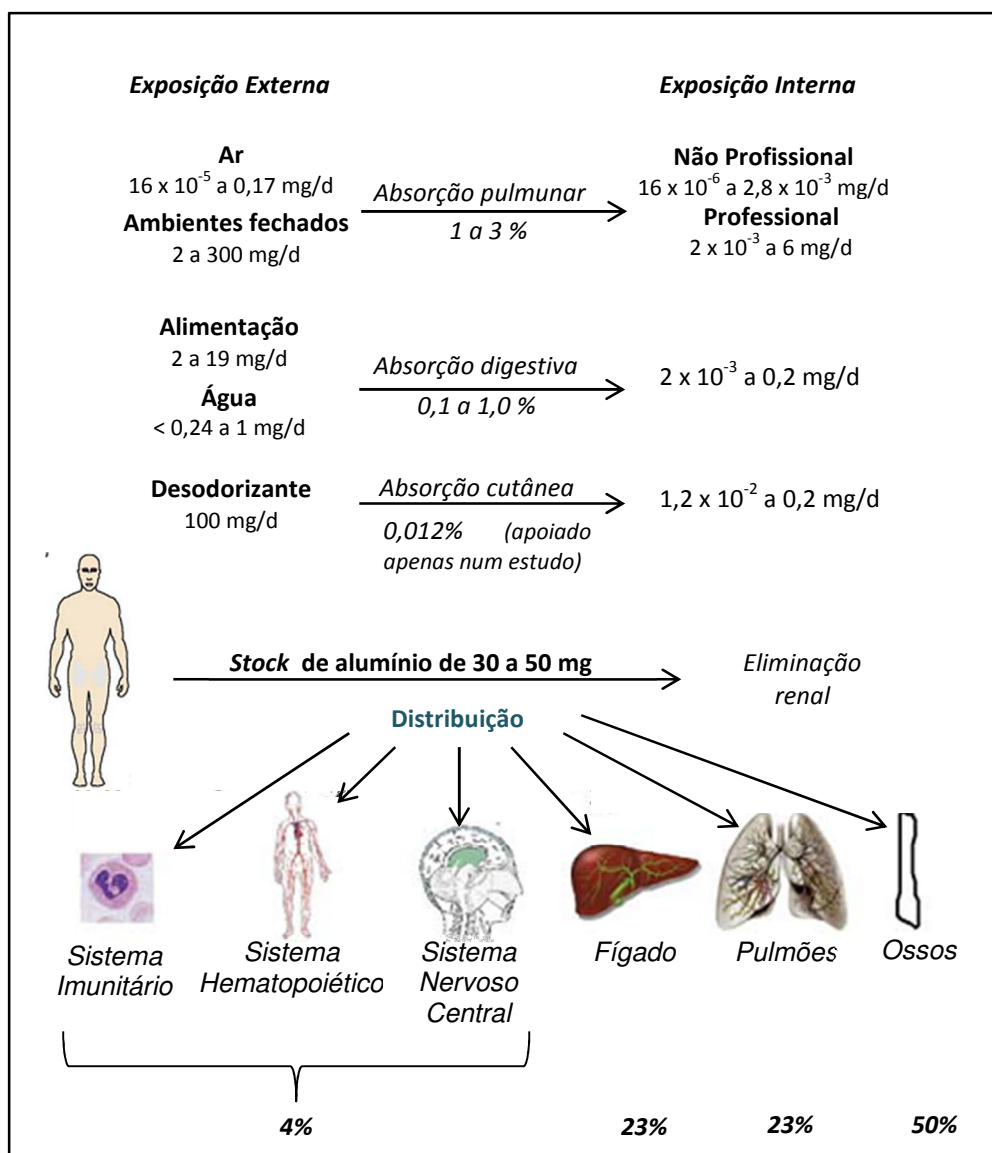


Figura 2.2 - Absorção diária e distribuição do alumínio no organismo humano.

(Adaptado de: Gourier-Fréry e Fréry, 2004)

2.2 LEGISLAÇÃO

A legislação que diz respeito ao controlo da qualidade da água para consumo humano, tem sido nos últimos anos foco de atenção, uma vez que se percebeu a sua importância, não só no sentido de proteger a saúde pública como também no sentido de preservar este importante recurso para o futuro. Assim, há a necessidade de actualizar as normas de qualidade de acordo com a informação disponível mais recente. Portugal tem conhecido um importante desenvolvimento nesta matéria, sobretudo desde a sua integração na Comunidade Europeia.

Em Portugal, as normas de qualidade da água para consumo humano estão constantes no Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto de 1998. Este Decreto-Lei revogou o Decreto-Lei nº 74/90

e transpôs para o direito nacional a Directiva 80/778/CEE, de 15 de Julho de 1980, relativa à qualidade das águas destinadas ao consumo humano.

Posteriormente, o Decreto-Lei n.º 243/2001, de 5 de Setembro, que procedeu à transposição da Directiva 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, adaptou o anterior texto comunitário ao progresso científico e tecnológico e aprovou normas destinadas a consumo humano.

Mais recentemente, o Decreto-Lei n.º 306/2007, de 27 de Agosto, reviu o Decreto-Lei n.º 243/2001 no respeitante ao regime da qualidade da água destinada ao consumo humano e entrou em vigor no ano de 2008. Este normativo é essencial para garantir a adequada qualidade da água distribuída e, como tal, para a protecção da saúde pública.

No que respeita o alumínio, este é considerado no Decreto-Lei n.º 306/2007 como um parâmetro indicador, estando estabelecido um valor paramétrico de 200 µg/l Al apenas para efeitos de controlo da qualidade da água. No caso de se utilizar alumínio como agente coagulante no tratamento, este é considerado como um parâmetro de controlo de rotina. No anexo 2 do referido Decreto-Lei, são definidos os controlos de rotina e as frequências mínimas de amostragem do alumínio para a análise da água destinada ao consumo humano. O controlo de rotina tem por objectivo fornecer regularmente informações sobre a qualidade organoléptica e microbiológica da água destinada ao consumo humano, bem como sobre a eficácia dos tratamentos existentes. Assim, para o alumínio e para um volume de água fornecida em metros cúbicos por dia inferior a 100 são estipuladas 2 amostragens por ano, para um volume entre 100 e 1000 são estipuladas 4 e para volumes superiores a 1000 são estipuladas 4 + 3 amostragens por cada 1 000 m³/dia e mais 3 por fracção remanescente do volume total. Caso contrário, se não se utilizarem sais de alumínio no tratamento, o alumínio é considerado um parâmetro de controlo de inspecção. Com o controlo de inspecção pretende-se obter as informações necessárias para verificar a conformidade dos valores paramétricos estipulados. Assim como a União Europeia, os Estados Unidos da América estabeleceram como valor paramétrico para o alumínio 200 µg/l Al. Países como o Canadá e Suécia estipularam um valor de 100 µg/l Al. A Organização Mundial de Saúde fixou como valor-guia 200 µg/l Al.

É de referir que estes valores limite são baseados apenas na qualidade estética da água e não nos possíveis efeitos que a presença de alumínio na água tem na saúde humana (WHO, 2003; Srinivasan e Viraraghavan, 2002).

3. ALUMÍNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA DESTINADA AO ABASTECIMENTO PÚBLICO

3.1 OPERAÇÕES E PROCESSOS UNITÁRIOS QUE INFLUENCIAM A PRESENÇA DE ALUMÍNIO NA ÁGUA DESTINADA AO ABASTECIMENTO PÚBLICO

São três os principais objectivos do tratamento de água para consumo humano (Bursill, 2001):

- Assegurar o fornecimento de água com qualidade adequada para o consumo público;
- Assegurar o fornecimento de água esteticamente/organolepticamente agradável ao consumidor;
- E assegurar que a tecnologia utilizada no tratamento não gere novos problemas.

Existem ainda muitos desafios a resolver para atingir estes objectivos. Com o desenvolvimento do conhecimento e da compreensão destes desafios, criaram-se diferentes pontos de vista sobre a tecnologia aplicada no tratamento e sobre a importância dos problemas associados aos processos.

Os reagentes químicos adicionados no tratamento de água e por vezes ao longo do sistema de distribuição, podem resultar na contaminação da água que chega às torneiras dos consumidores pela forma mais directa. Apresentam-se seguidamente três categorias de possíveis contaminações (Bursill, 2001):

- Substâncias resultantes da adição de reagentes químicos utilizados nos processos de tratamento de coagulação e desinfecção – são intencionalmente adicionados e podem originar residuais ou subprodutos;
- Desinfectantes deliberadamente introduzidos com o intuito de manter um residual durante a distribuição – estes químicos podem também gerar a formação de subprodutos;
- Substâncias resultantes de eventuais reacções químicas entre a água e os materiais constituintes da rede de distribuição, como por exemplo fenómenos de corrosão.

Com o intuito de garantir um fornecimento de água com características químicas e microbiologicamente inofensivas para consumo humano, é necessária a adição de reagentes químicos durante o tratamento para promover por exemplo a remoção da matéria particulada, incluindo bactérias e vírus. Este processo é denominado de coagulação. Os sais de alumínio são frequentemente usados no processo de coagulação e a sua utilização tem gerado uma crescente preocupação no que respeita o potencial aumento da quantidade de residual de alumínio presente na água após o tratamento, tanto na forma solúvel e insolúvel, e os possíveis

efeitos na saúde dos consumidores. Para garantir que a presença de residual de alumínio no final do tratamento seja inferior ao valor legislado, as operações e processos unitários como a coagulação, floculação, decantação e filtração têm de operar nas suas condições óptimas.

3.1.1 COAGULAÇÃO

A água de origem superficial que chega à ETA contém normalmente partículas de matriz orgânica e inorgânica responsáveis pela turvação e/ou dissolvido responsável pela cor, e nas mais diversas formas biológicas como bactérias, protozoários, fitoplâncton e vírus. Essas partículas em suspensão possuem dimensões variáveis, distinguindo-se por isso uma grande diversidade de velocidades de sedimentação entre elas. Depois do tratamento preliminar as partículas remanescentes possuem reduzidas dimensões. As partículas com diâmetros compreendidos entre 0,01 e 1 μm são normalmente denominadas por partículas coloidais, dada a sua dimensão e, uma vez que são portadoras de carga eléctrica, formam suspensões estáveis e não sedimentam naturalmente por gravidade (Alves, 2005; Bratby, 2006).

É no processo de coagulação que se assegura a destabilização dessas partículas através da adição de agentes químicos e recorrendo a energia gravítica ou mecânica. Nesta fase dá-se a mistura rápida, onde se induz uma agitação violenta para dispersar o coagulante químico no efluente e assegurar a destabilização dos colóides, na fase seguinte, na floculação, a agitação é lenta e durante um período de tempo maior para promover o choque entre as partículas previamente destabilizadas por forma a aglomerarem-se em flocos de maior dimensão e depois sedimentarem (Spellman, 2003).

Estas operações e processos são utilizadas no tratamento para a remoção da turvação e cor, eliminação de organismos patogénicos, remoção de algas e outros organismos planctónicos, eliminação de parte das substâncias responsáveis pelo cheiro e sabor, remoção de fosfatos e de metais pesados.

Um agente coagulante é o reactivo químico que é doseado para promover a destabilização das partículas (coagulação). Normalmente usam-se sais de iões metálicos. Podem também ser usados polímeros orgânicos sintéticos como agentes coagulantes, no entanto, são frequentemente utilizados como agentes floculantes. Quando um polímero orgânico sintético (polielectrólito) é utilizado para fortalecer ou aumentar a dimensão dos flocos, é designado por adjuvante de floculação (Binnie *et al.*, 2002).

Os coagulantes de sais metálicos mais utilizados podem ser agrupados em duas categorias gerais: os coagulantes à base de alumínio e os coagulantes à base de ferro. Os coagulantes de alumínio incluem o sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, aluminato de sódio, cloridrato de alumínio, policloreto de alumínio (PACL), policloreto de alumínio com sulfato, policloreto de

alumínio com silício, e formas de policloreto de alumínio com polímeros orgânicos (Bratby, 2006).

Existem factores comuns para todos os tipos de água bruta que influenciam a eficiência do processo de coagulação, sendo estes a quantidade de material particulado, a quantidade e natureza da MON e as propriedades químicas e físicas da água. O conhecimento destes parâmetros é fundamental para estabelecer as condições de coagulação apropriadas. O tipo de coagulante, a sua dosagem e o pH são os principais condicionantes neste processo (Bratby, 2006).

Dependendo do coagulante utilizado para destabilizar as suspensões coloidais e das propriedades da água bruta (turbidez, alcalinidade, pH), podem-se considerar diferentes mecanismos físico-químicos: compressão da dupla camada; adsorção com neutralização de carga; arrastamento de partículas por formação de precipitados; e adsorção e formação de pontes químicas. Os sais de alumínio são comumente utilizados nos três primeiros mecanismos de destabilização coloidal mencionados, no entanto só se aplicam os três últimos ao tratamento de águas para abastecimento. Como se depreende não é possível atribuir a destabilização a um só mecanismo, esta pode ser devida a um ou a vários mecanismos. Os sais de alumínio têm a vantagem, assim como os de ferro, de não ser necessário o conhecimento exacto da natureza dos colóides ou do processo de destabilização e caso as características da água bruta variem é, normalmente, possível continuar o processo alterando apenas a dosagem do coagulante e o valor de pH de coagulação. As suas vantagens não recaem apenas na eficiência, mas também na sua disponibilidade e relativo baixo preço (Binnie *et al.*, 2002; Bratby, 2006).

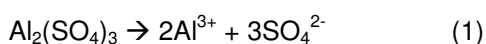
3.1.1.1 Coagulantes com Base de Alumínio

Nesta secção apenas serão abordados dois coagulantes à base de alumínio por se tratarem dos mais utilizados por todo o mundo: o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio.

- **Sulfato de Alumínio, $Al_2(SO_4)_3$**

É provavelmente o coagulante mais vastamente utilizado e tem sido usado no tratamento de água por vários séculos. É também conhecido como alúmen e a sua composição comercial apresenta, geralmente, como fórmula aproximada $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ e em termos de equivalente de alumina (Al_2O_3) apresenta 17%.

Quando o agente coagulante é adicionado na água ocorrem uma série de reacções complexas de hidrólise. Ao estar dissolvido na água, o sulfato de alumínio dissocia-se rapidamente de acordo com a reacção que se segue:

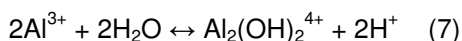
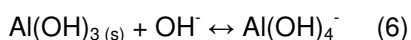
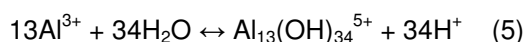
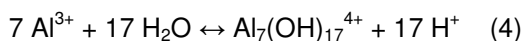
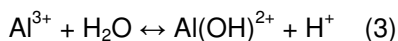


A maioria das espécies de alumínio trivalente só existem em condições ácidas. Quando num pH normal das águas, estas reagem e geram-se vários produtos da hidrólise como o $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ e o $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{12}^{7+}$ (polímero conhecido como Al_{13}). Estes produtos são fortemente adsorvidos pelas partículas e reduzem as suas cargas negativas. Na maioria dos casos também ocorre a precipitação de hidróxidos insolúveis ($\text{Al}(\text{OH})_3$) (Parsons e Jefferson, 2006) (Alves, 2005) (Sincero e Sincero, 2003).

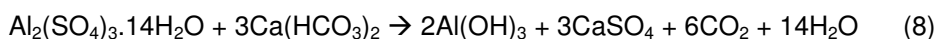
Com a mistura rápida, os iões Al^{3+} são rapidamente dispersos pelo tanque e formam-se iões complexados entre a água e o Al^{3+} .



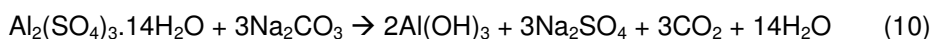
Uma vez que o alumínio não suporta mais ligações, a molécula de água sofre hidrólise resultando no ião OH^- . Nestas reacções de troca de ligandos podem formar-se produtos mononucleares ou polinucleares. Como a molécula de água não apresenta carga, nas reacções seguintes de troca de ligandos, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ será escrito como Al^{3+} .



O aumento do teor de H^+ diminui o pH da água e é impedida a formação de mais precipitado. O valor do pH é regulado pela presença de alcalinidade, sendo esta uma variável de extrema importância na generalidade do processo de coagulação, em particular para a remoção da matéria orgânica natural (MON) e de substâncias químicas orgânicas sintéticas (SOC) (Faust e Osman, 1998). Se a água tiver alcalinidade suficiente, quando o sulfato de alumínio é adicionado ocorre uma reacção (reacção 8 simplificada) entre este e a alcalinidade natural presente na água.



Desta reacção retira-se que cada grama de sulfato de alumínio hidratado reage com 0,50g de alcalinidade (CaCO_3) e produz 0,44g de CO_2 . Para manter os valores de pH é necessário que a alcalinidade natural esteja em excesso, caso contrário é preciso adicionar alcalinidade e esta pode ser doseada na forma de cal, cal hidratada (reacção 9), carbonato de sódio (reacção 10), entre outros.



Para cada grama de sulfato de alumínio hidratado são necessárias 0,37g de Ca(OH)_2 ou 0,53g de Na_2CO_3 para manter a alcalinidade ideal (Binnie *et al.*, 2002) (Bratby, 2006) (Alves, 2005).

Em geral, a dose de sulfato de alumínio a aplicar no tratamento de água destinada ao abastecimento público varia entre 10 e 150g/m³ dependendo das características da água bruta (Alves, 2005).

Na destabilização quando é atingido o equilíbrio estão presentes em solução diferentes espécies de alumínio que diferem com o pH. Os valores derivam das constantes de equilíbrio. Por exemplo, o catião Al^{3+} predomina a pH < 4, a valores de pH entre 5 e 6 predomina $[\text{Al(OH)}_2]^+$, a pH 6 o alumínio atinge a solubilidade mínima e é formado Al(OH)_3 , a pH neutro a forma predominante dissolvida é o complexo aniônico $[\text{Al(OH)}_4]^-$ (Othman, 2010). Na Figura 3.1a) estão representadas as concentrações de cada espécie em função do pH e a área delimitada por um traçado indica a gama de doses de coagulante que são, normalmente, utilizadas no tratamento de água para abastecimento. Como era de esperar as espécies que estão associadas a essa área são os insolúveis hidróxidos de alumínio. A Figura 3.1b) mostra a solubilidade da espécie hidróxido de alumínio em água destilada para temperaturas de 5 e 20 °C. Note-se que a temperatura da água tem um efeito importante na solubilidade e pH no qual a solubilidade mínimo ocorre (Bratby, 2006) (Pernitsky e Edzwald, 2006).

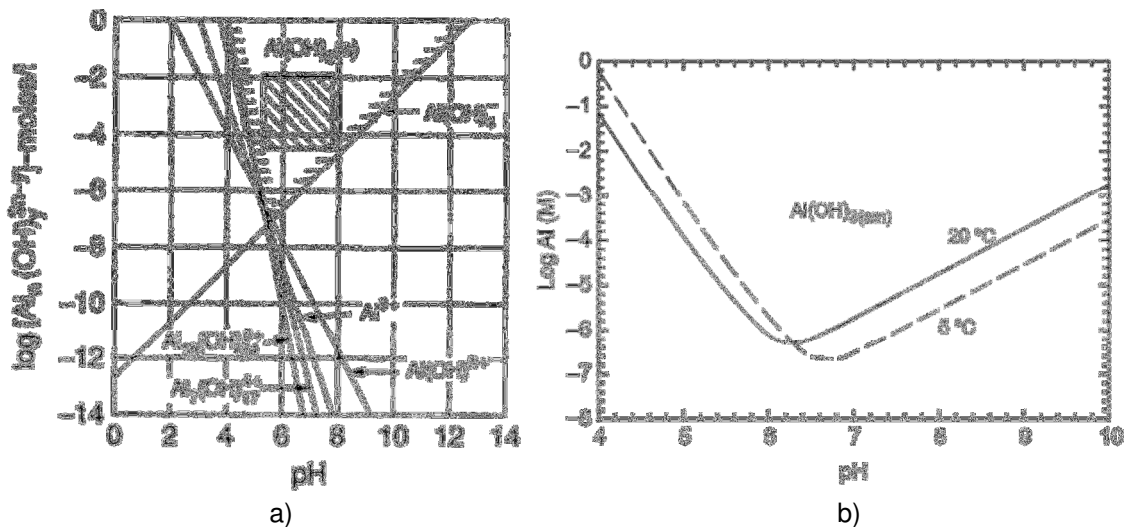


Figura 3.1 – a) Diagrama de equilíbrio de solubilidade em água dos hidróxidos de alumínio. A zona limitada a traçado é região onde poderão operar. b) Diagrama teórico de solubilidade para o alumínio em água destilada.

(Fonte: a) Bratby, 2006 e b) Pernitsky e Edzwald, 2006)

O sulfato de alumínio pode ser efectivo na gama de pH entre 5,5 e 8,5, no entanto o intervalo óptimo de pH para a maioria das águas está entre 6,8 e 7,5. Abaixo de um pH de 5,5 a alcalinidade da água é insuficiente para potenciar o sulfato de alumínio como agente coagulante, pois os iões alumínio tornam-se solúveis e não precipitam. Quando o pH está acima de 8,5 após a adição do sulfato de alumínio, os iões de alumínio tornam-se também solúveis e a eficiência da coagulação baixa.

➤ **Policloreto de Alumínio**

Tem-se desenvolvido considerável interesse no que respeita os coagulantes inorgânicos pré-polimerizados para a obtenção das espécies de hidrólise correctas para o tratamento, independentemente das condições do processo (Bratby, 2006).

A principal vantagem deste tipo de coagulantes é funcionarem eficientemente numa ampla gama de pH e temperaturas da água. Apesar de serem mais dispendiosos, são menos sensíveis em águas com baixas temperaturas, são necessárias menores quantidades para alcançar os objectivos pretendidos, são produzidas menores quantidades de residuais químicos, incluindo residuais de cloretos ou sulfatos e residuais metálicos. Outro parâmetro importante destes coagulantes é a basicidade relativa que é essencialmente descrita pelo rácio molar das cargas negativas e positivas do composto ($r = [\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$) (Binnie *et al.*, 2002) (Bratby, 2006). A basicidade afecta o consumo de alcalinidade pelo coagulante, bem como a prevalência de espécies na forma de monómeros ou dímeros. Apesar da sua utilização ser considerada vantajosa no campo do tratamento de água, a sua química não é tão bem conhecida como a do sulfato de alumínio. (Pernitsky e Edzwald, 2006)

O policloreto de alumínio (PACL) é o coagulante de alumínio pré-polimerizado mais utilizado. Existem diferentes preparações de PACL com diferentes fórmulas e a maioria é apresentada na forma líquida. A sua forma comercial, PAC-18, contém 16,6% em termos de equivalente de alumina (Al_2O_3) e apresenta uma basicidade relativa de aproximadamente 40% (varia entre 30 e 80%). É uma forma polinuclear das espécies de AlCl_3 , contendo, à partida, grandes quantidades de espécies carregadas positivamente como o Al_{13} (Bratby, 2006) (Zouboulis *et al.*, 2008).

A Figura 3.2 mostra um diagrama de solubilidade para PACL de alta basicidade em água destilada a 5 e a 20 °C baseado em informação termodinâmica. Assim como no sulfato de alumínio, neste caso a solubilidade total e o pH de solubilidade mínima também aumenta com a diminuição da temperatura. Para PACL de alta basicidade, estima-se que o pH de solubilidade mínima a 20 °C tem o valor de 6,4.

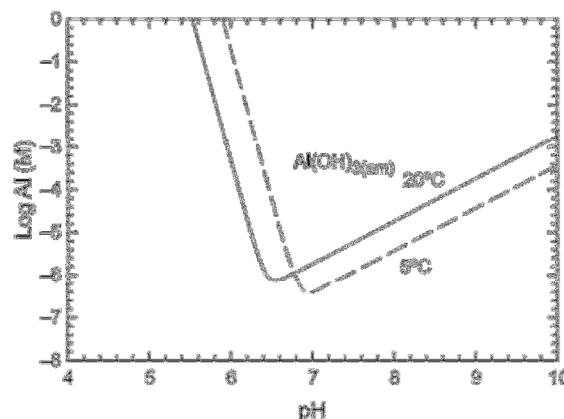


Figura 3.2 – Diagrama teórico de solubilidade para PACL em água destilada.

(Fonte: Pernitsky e Edzwald, 2006)

Em forma de síntese é apresentado o esquema da Figura 3.3. Sintetiza as reacções do sulfato de alumínio e PACL no processo de coagulação e os produtos gerados aquando da agregação com os contaminantes presentes na água.

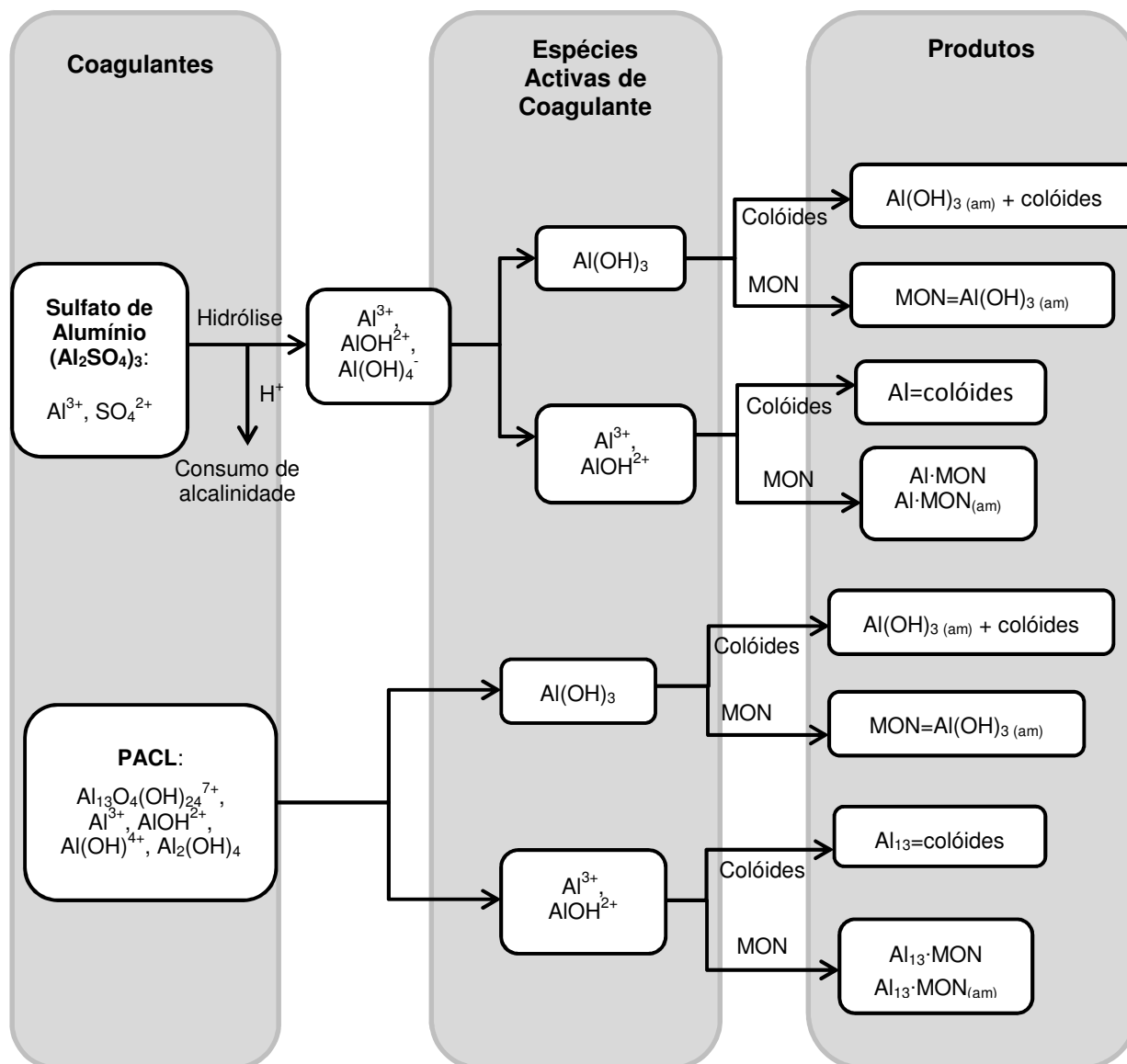


Figura 3.3 – Vista conceptual das reacções de sulfato de alumínio e PACL no processo de coagulação.

(Adaptado de: Pernitsky, 2004)

Como foi referido, os agentes coagulantes adquirem carga positiva por reacções de hidrólise quando adicionados à água e, através dos diferentes mecanismos de destabilização, formam aglomerados com os colóides de carga negativa. Assim, quanto maior a carga positiva do coagulante, maior é a eficiência de remoção. O agente coagulante PACL contém à partida mais espécies com alta carga positiva, como o Al_{13} , do que o sulfato de alumínio e, por isso, é considerado mais eficiente (Zouboulis e Traskas, 2005).

Para comprovar, Zouboulis e a sua equipa realizaram dois estudos, um em 2005 e outro em 2008, e concluíram que o PACL é um coagulante ligeiramente mais eficiente que o sulfato de alumínio quando aplicados numa linha de tratamento convencional. São necessárias doses menores de PACL relativamente ao sulfato de alumínio para atingirem resultados similares no que respeita a turvação residual, a produção de lamas é menor com a utilização de PACL, a eficiência do processo de coagulação utilizando PACL estende-se até a um pH de 7,4, enquanto que o intervalo óptimo de funcionamento do sulfato de alumínio situa-se entre 6,9 e 7,2. O processo de filtração directa revelou-se também mais eficiente quando se adicionava PACL como coagulante. A utilização de PACL demonstrou ser mais vantajosa no que respeita o residual de turvação e o residual de alumínio. Na Tabela 3.1 é feita a comparação dos parâmetros mais importantes entre o sulfato de alumínio e o PACL.

Tabela 3.1- Comparação das características básicas entre o sulfato de alumínio e o PACL.

(Adaptado de: Zouboulis *et al.*, 2008)

Parâmetro	Sulfato de Alumínio	PACL
Temperatura	Afecta a hidrólise do sulfato de alumínio e consequente produção de complexos hidroxilos de carga positiva, que são essenciais para a destabilização das impurezas coloidais presentes na água bruta.	Tem menor impacto, uma vez que este coagulante apresenta formas pré-polimerizadas de alumínio.
pH	O intervalo de pH controla que espécie da hidrólise do alumínio irá ser formada.	É esperado menor impacto, uma vez que este coagulante apresenta formas pré-polimerizadas de alumínio.
Espécies de Al	Complexos de monómeros hidroxilos com carga catiónica variando entre +1 e +3.	Formas de monómeros e polímeros de Al. Al_{13} (+7) polinuclear está presente em grandes concentrações.
Cinética	Mais lenta.	Mais rápida.

3.1.1.2 Factores que afectam o processo de Coagulação

Muitos factores influenciam o processo de coagulação/floculação, entre eles o pH, a alcalinidade da água bruta, a temperatura, a turvação, a natureza das partículas coloidais, o tipo e dose de coagulante a adicionar, as condições de mistura, a salinidade da água bruta, a concentração e idade da solução de coagulante e a concentração iónica da água. No entanto, nesta abordagem far-se-á apenas referência aos considerados mais relevantes para o processo.

Para que um sistema de tratamento funcione de forma adequada, torna-se necessário a monitorização de parâmetros de qualidade da água bruta, como a alcalinidade, temperatura, turvação e concentração de MON, pois são estas características que condicionam o procedimento do processo de coagulação. No processo de tratamento o pH, o tipo e dose de coagulante aplicado e as características da mistura são factores importantes.

➤ **Alcalinidade e pH**

A alcalinidade é entendida como a capacidade de neutralização de ácidos de uma determinada água e é, geralmente, indicador da capacidade de tampão de uma água. A alcalinidade e o pH estão relacionados, águas com alcalinidade elevada têm também um pH elevado. Sendo que os coagulantes com base de alumínio são de carácter ácido, na sua adição existe consumo de alcalinidade. Para águas com alcalinidade reduzida, a adição de coagulante pode consumir a totalidade da alcalinidade disponível, fazendo diminuir o pH de forma a sair do intervalo óptimo para um tratamento efectivo. Águas com alcalinidade elevada requerem doses maiores de coagulantes para diminuir o pH a valores favoráveis para coagulação. O sulfato de alumínio é mais ácido que o PACL e por isso o consumo de alcalinidade é maior quando se adiciona o sulfato de alumínio. Para coagulantes de PACL, o consumo de alcalinidade depende da basicidade que este apresenta. Coagulantes de PACL com alta basicidade consomem menos alcalinidade do aqueles com baixa ou média basicidade.

O valor de pH no qual a coagulação ocorre é um factor extremamente importante no que respeita a performance do processo. Este parâmetro afecta: a carga superficial dos colóides; a carga do grupo funcional da MON; a carga das espécies de coagulante na fase dissolvida; a carga superficial dos flocos; e a solubilidade do coagulante.

Para os coagulantes com base de alumínio, a eficácia do processo de coagulação é, geralmente, atingida quando os valores de pH são próximos do valor de pH de solubilidade mínima do coagulante. Neste caso, é possível controlar os residuais de Al dissolvido, assim como, maximizar a adsorção de MON (Pernitsky, 2004).

➤ **Temperatura**

A temperatura tem um papel importante na remoção da turvação com a adição de coagulantes químicos. Normalmente, em águas com temperaturas baixas a eficiência de remoção é menor. Esta diminuição da eficiência é devida principalmente ao aumento da densidade da água e o seu efeito na sedimentação dos flocos, mas também porque os agregados são mais pequenos e a cinética da reacção de hidrólise e precipitação é mais lenta. A abordagem neste caso será de remediação, uma vez que operacionalmente pouco pode ser feito, a alteração de coagulantes é uma opção, no entanto a aplicação de doses maiores de coagulante é praticada (Faust e Osman, 1998) (Trindade e Manuel, 2006).

➤ **Turvação**

A turvação de uma água é caracterizada por uma ampla distribuição de partículas com natureza e tamanhos diferentes. As suas dimensões são alteradas dependendo da precipitação dos sólidos e das colisões entre partículas. É comum referir-se que para elevados níveis de turvação são necessárias dosagens maiores de coagulante, no entanto, dificilmente se verifica uma relação linearmente proporcional entre o grau de turvação e a dosagem óptima de coagulante. Uma vez que, na existência de elevada turvação a probabilidade de colisões entre partículas é maior, as doses de coagulante a adicionar são mais baixas do que seria de esperar. Da mesma forma, para águas com grau de turvação baixo a probabilidade de colisões entre partículas é menor e por isso são necessárias maiores doses de coagulante para a destabilização das partículas. Para este último caso, o tratamento é normalmente pouco efectivo (Trindade e Manuel, 2006).

➤ **Matéria Orgânica Natural (MON)**

Quando a MON está presente nas massas de água, na maioria das situações, torna-se um parâmetro fulcral pois afecta toda a química do processo de coagulação. A presença de MON está relacionada com a presença de cor na água, assim altos níveis de cor numa água contendo grandes concentrações de MON implicam a utilização de doses maiores de coagulante (Pernitsky e Edzwald, 2006) (Geng, 2005). Sendo que a remoção de MON diminui com o aumento do pH, este factor não é determinante na escolha do coagulante, no entanto é importante para a determinação da dose de coagulante a aplicar (Pernitsky e Edzwald, 2006).

➤ **Tipo e dose de coagulante**

A escolha do coagulante é função não só das características da água a ser tratada, como também da facilidade de obtenção do reagente em termos físicos e comerciais, a viabilidade económica e a minimização dos custos associados com a maximização da eficiência do processo de remoção de colóides.

O efeito da dosagem de coagulante na destabilização das partículas depende do mecanismo de destabilização a que estas estão sujeitas.

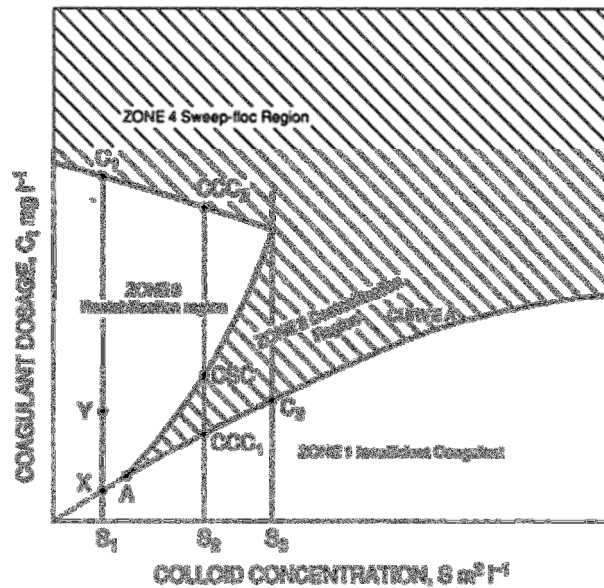


Figura 3.4 – Zonação da destabilização e restabilização a um dado pH tendo em conta a dose de coagulante e a concentração de colóides.

(Fonte : Bratby, 2006)

A Figura 3.4 mostra a relação entre dose de coagulante e a concentração de colóides. A área traçada indica as zonas em que a destabilização ocorre. Na área identificada como zona 1, a destabilização não acontece por adição de dose de coagulante insuficiente. A zona 2 refere-se à zona em que a destabilização ocorre, existem doses de coagulante suficientes para a agregação, sendo a turvação residual baixa a nula. A zona 3 é a região onde se dá a restabilização devido à adição de doses excessivas de coagulante. Por fim, a zona 4, é a região onde a dose de coagulante é alta o suficiente para a supersaturação e consequente precipitação do alumínio em hidróxido. Esta zona é também conhecida como zona de varrimento de flocos (Bratby, 2006) (Faust e Osman, 1998).

A quantidade desejável de coagulante é definida como a dose mínima que permite atingir maiores eficiências no processo de coagulação, resultando numa maior taxa de remoção. Doses muito baixas de coagulante não permitem o desenvolvimento desejável de flocos, inviabilizando a optimização do processo. Pelo contrário, doses muito elevadas, favorecem a formação de flocos em excesso em detrimento do seu desenvolvimento em termos de dimensões e densidade.

➤ **Mistura**

A mistura rápida pode ser significativamente importante no processo de coagulação, já que é nesta fase que ocorrem as reacções de destabilização dos colóides e onde se formam os flocos primários, cujas características influenciam a cinética da floculação.

O objectivo da mistura é atingir a diluição completa do coagulante de forma homogénea. A intensidade e tempo de retenção durante a mistura rápida são dependentes do mecanismo de

destabilização, no entanto, deve providenciar-se uma dispersão do coagulante o mais rápida possível para os produtos de hidrólise mais reactivos estarem disponíveis.

Existem dois sistemas difusores que podem ser aplicados:

- com dispositivos mecânicos (turbinas, hélices, pás);
- com dispositivos hidráulicos (canal de Parshall, em cascata).

No primeiro sistema, são dispositivos mecânicos que permitem a dissipação da energia na água bruta. Neste, o tempo de retenção na câmara de coagulação deve, normalmente, ser ≤ 2 min e o gradiente de velocidade, que expressa a intensidade de mistura, deve ser $\geq 1000 \text{ s}^{-1}$ quando se trata do mecanismo de coagulação por adsorção-neutralização, e $\geq 300 \text{ s}^{-1}$ quando se trata do mecanismo de coagulação por arrastamento. No segundo sistema, é a força de gravidade que causa a mistura do agente coagulante na água e para que este sistema funcione eficientemente o tempo de retenção hidráulico deve ser ≤ 1 s e o gradiente de velocidade deve estar entre 5000 s^{-1} e 800 s^{-1} (Almeida, 2009).

3.1.2 FLOCULAÇÃO

A floculação é o processo físico de mistura lenta aplicado à água proveniente da câmara de coagulação com o intuito de aumentar a probabilidade de colisões entre partículas. As colisões das partículas instáveis favorecem a sua agregação e a formação de flocos de maiores dimensões, alterando assim, a sua distribuição granulométrica. Uma mistura efectiva reduz a quantidade de agentes químicos necessária e aumenta a eficiência do processo de decantação, consequentemente, o processo de filtração também é beneficiado e a qualidade da água tratada é superior (Spellman, 2003).

O tempo de retenção num tanque de floculação deverá estar entre os 15 e os 45 minutos. A estipulação do tempo de retenção é baseada nas características químicas da água, na temperatura da água e na intensidade da mistura (Spellman, 2003). A temperatura é um componente essencial na determinação do tempo necessário para a formação do floco. Normalmente, considera-se aplicável um gradiente de velocidade entre 20 e 100 s^{-1} .

Existem dois mecanismos responsáveis pela formação de flocos: a floculação pericinética e a floculação ortocinética. As partículas mais pequenas ($<1 \text{ }\mu\text{m}$) estão sujeitas à floculação pericinética, enquanto que as de maior tamanho ($>1 \text{ }\mu\text{m}$) ficam submetidas aos gradientes de velocidade do líquido, predominando a floculação ortocinética. A floculação pericinética é desencadeada quando as partículas colidem umas com as outras devido a movimentos brownianos. A sua força propulsora é a energia térmica da água. Na floculação ortocinética, a presença de gradientes de velocidade permite o contacto entre partículas (Alves, 2005).

Para aumentar a velocidade de formação do floco ou mesmo a sua qualidade enquanto tamanho, consistência e peso, são normalmente adicionados adjuvantes da coagulação. Estes podem classificar-se consoante a sua natureza (mineral ou orgânica), origem (sintético ou natural) ou carga eléctrica (aniónico, catiónico ou não iónico) (Alves, 2005). Os materiais mais utilizados são os polielectrólitos, a sílica activada, agentes adsorventes de peso e oxidantes (Trindade e Manuel, 2006).

3.1.3 JAR-TEST

Os ensaios *Jar-Test* pretendem simular o processo de coagulação/floculação de uma ETA numa escala laboratorial, reproduzindo as condições segundo as quais o processo ocorre à escala real. É uma ferramenta importante, pois permite a avaliação e controlo do processo, bem como a sua optimização. Estes ensaios laboratoriais são realizados para determinar as condições óptimas do tratamento para a obtenção de uma água com a qualidade pretendida, podendo determinar: o tipo de coagulante a aplicar, a dose de coagulante, necessidade de adjuvante de floculação e sua dose, o pH óptimo, a sequência da adição dos reagentes químicos, a intensidade e duração da mistura rápida, e a intensidade e duração da mistura lenta (Shammas, 2005).

O procedimento destes ensaios consiste em colocar amostras de água bruta em recipientes de vidro, nos quais se adicionam diferentes quantidades de coagulante e, em função da velocidade de mistura, observar posteriormente as condições de sedimentação e de turvação da amostra. A dose de coagulante utilizada posteriormente no tratamento é aquela que permite a formação do melhor tipo de floco, a melhor clarificação e a que terá menor turvação no final do ensaio. Esta dose óptima de coagulante deve ser ajustada em função das condições da água bruta a cada momento, uma vez que variações na qualidade da água bruta podem comprometer o processo de coagulação e, consequentemente, a qualidade da água no final do tratamento.

3.1.4 SEDIMENTAÇÃO

Posteriormente à formação do floco na câmara de floculação, o efluente segue para o decantador. Esta etapa tem como objectivo a remoção de sólidos sedimentáveis por gravidade, para tal é necessário garantir um regime hidráulico semelhante tanto à entrada como à saída do efluente, como no próprio decantador. Para a remoção dos sólidos (lama) que se acumulam no fundo do decantador a lama acumula-se no fundo do tanque e é removida por sistemas de remoção de lamas. As operações de sedimentação processam-se, na sua grande maioria, em tanques rectangulares ou circulares e escoamento horizontal ou vertical (Spellman, 2003).

Em ETA com tratamento convencional, o tempo de retenção requerido para a sedimentação varia geralmente entre 2 a 6 horas. O tempo de retenção requerido é função do peso do floco, da temperatura da água e da turbulência da água no tanque (Spellman, 2003). A carga hidráulica superficial é tipicamente de $2 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, no entanto pode ser aumentada para $5 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ com a utilização de polielectrólitos ou com a alteração do tipo de decantador (por exemplo decantador acelerado). O tempo de retenção, assim como a carga hidráulica superficial são os dois parâmetros operacionais a ter em conta para a boa eficiência do processo (Vieira, 2009).

A sedimentação é afectada pelas seguintes condições (Spellman, 2003):

- a uniformidade do fluxo da água no tanque;
- a estratificação da água devida às diferenças de temperatura entre a água que entra e a que está no tanque;
- a libertação de gases que podem ressuspender partículas;
- desintegração dos flocos formados anteriormente (associados normalmente a alterações de regime nas estruturas de entrada dos decantadores);
- tamanho e densidade do floco.

3.1.5 FILTRAÇÃO

Na sequência de operações e processos unitários que constitui um sistema de tratamento, a filtração surge a jusante da sedimentação. A filtração de água é um processo físico de separação da fase contínua e da fase dispersa, inicialmente misturadas, através da passagem do efluente por um leito granular filtrante. É um método de afinação da qualidade da água, tendo como finalidade a remoção da matéria particulada ainda existente (Spellman, 2003). A filtração ocorre dependendo da combinação de complexos mecanismos físicos e químicos e por vezes também biológicos, sendo o mais importante o mecanismo de adsorção. As forças de atracção e retenção de partículas no meio filtrante são as mesmas forças presentes no processo de coagulação e floculação, e, por isso, são frequentes fenómenos de floculação e sedimentação durante a filtração. Desta forma, a coagulação química deve ser eficaz pois uma coagulação ineficiente poderá causar problemas de operação na etapa de filtração (American Water Works Association, 2003).

A eficácia deste processo é devida, em primeira instância, à operação de sedimentação que remove grande parte da matéria em suspensão na água antes desta entrar no filtro. Após a sedimentação, é normal a água apresentar valores de turvação entre 10 e 15 NTU. No final da filtração a água deverá apresentar um valor de turvação inferior a 0,1 NTU, uma vez que a

obtenção de valores assim indica que se evitou a passagem de microrganismos patogénicos resistentes à desinfecção (American Water Works Association, 2003).

A lavagem dos filtros é uma etapa crítica no processo de filtração. Uma lavagem inadequada põe em causa todo o processo e é uma das causas mais comuns dos problemas associados à filtração, reflectindo-se por um acréscimo de turvação na água filtrada (American Water Works Association, 2003).

A própria filtração é um processo que envolve filtração, sedimentação e adsorção em simultâneo. À medida que os flocos passam pelo meio filtrante, os espaços vazios do meio começam a colmatar, reduzindo o tamanho da passagem e aumentando a eficiência de remoção. A adsorção é muito importante neste processo, uma vez que facilita a remoção do floco e reduz a dimensão dos espaços vazios (Spellman, 2003).

3.2 ESPECIAÇÃO DO ALUMÍNIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO

O conhecimento da forma ou tipo das espécies de Al na água é de extrema importância, uma vez que tanto a biodisponibilidade como a toxicidade são altamente dependentes da forma química das espécies individuais deste metal.

A especiação ou caracterização pode ser definida como a determinação das concentrações das várias formas químicas de um elemento, sendo a soma dessas formas a concentração total do elemento na amostra.

De acordo com Srinivasan *et al.* (1999), não existe, na literatura, uniformidade no que respeita os termos dados às várias fracções do Al. No entanto, são geralmente aceites as seguintes definições para diferenciar as fracções: **Al total**, sendo a soma das formas em suspensão, coloidais e monoméricas; **Al particulado**, sendo a soma do Al em suspensão e colóidal; **Al monomérico**, dividido em duas formas lábil e não-lábil, sendo que a forma lábil inclui Al^{3+} e complexos com hidróxidos, fluoretos e sulfatos e a forma não-lábil inclui as formas associadas ao carbono orgânico dissolvido. A Figura 3.5 sumariza esquematicamente as diferentes fracções do Al.

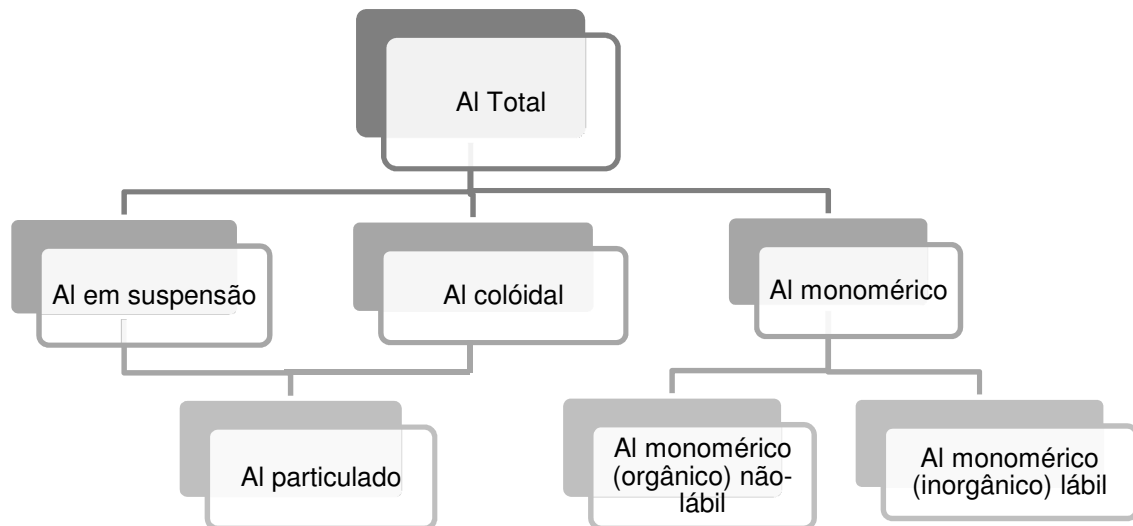


Figura 3.5 – Esquema das várias fracções de alumínio.

(Adaptado de: Srinivasan *et al.*, 1999)

Vários estudos concluíram que a determinação das fracções lábeis é muito importante pois são estas as formas de Al mais tóxicas. O Al lábil pode existir, na água de consumo, na forma mononuclear como Al^{3+} ou complexado com outros constituintes inorgânicos dissolvidos como o OH^- , F^- e SO_4^{2-} . Concluíram também que o Al pode estar quimicamente ligado com ligandos orgânicos ou colóides inorgânicos (Srinivasan *et al.*, 1999). Os complexos formados com o Al são importantes uma vez que aumentam a solubilidade do Al e, por conseguinte, alteram a sua participação nas reacções químicas e biológicas (Tomášková *et al.*, 2007).

As fracções de Al presentes na água bruta distinguem-se bastante das presentes numa água tratada com sais de alumínio. A maioria das formas de Al nas águas brutas está associada a colóides inorgânicos ou ligada a moléculas orgânicas, a presença da fracção mononuclear é muito reduzida. O tratamento da água altera esta distribuição no processo de coagulação/floculação, aquando da agregação das partículas, e na filtração gerando uma água que contém maior percentagem de espécies mononucleares (Srinivasan *et al.*, 1999).

A especiação do Al na água destinada ao consumo público varia de ETA para ETA dependendo de factores como o pH, temperatura da água durante o tratamento e tipo de ligandos orgânicos ou inorgânicos presentes na água bruta.

i) pH e Temperatura

A distribuição das espécies de Al dissolvido é fortemente dependente do pH e temperatura.

Utilização de Sulfato de Alumínio como coagulante:

Para águas com temperaturas quentes (20°C) e para pH inferiores a 5,0 (inferior ao utilizado geralmente nas ETA) a espécie de Al dissolvido predominante é o Al^{3+} . À medida que o pH aumenta, as espécies com menor carga positiva predominam. Para pH superiores a 6,5, a espécie presente em maior quantidade é $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Para águas com temperaturas baixas (5°C) a distribuição das espécies de Al dissolvido é inversa, apresentando predominância de espécies carregadas positivamente a pH mais elevados. A Figura 3.6 ilustra a distribuição tendencial das espécies de Al dissolvido em função do pH e temperatura, de acordo com a informação termodinâmica de cada espécie. É de salientar que a distribuição ilustrada não se verifica para todas as condições, uma vez que a distribuição pode ser também afectada pela presença de espécies (MON , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , entre outros) que podem formar complexos com o Al (Pernitsky e Edzwald, 2006).

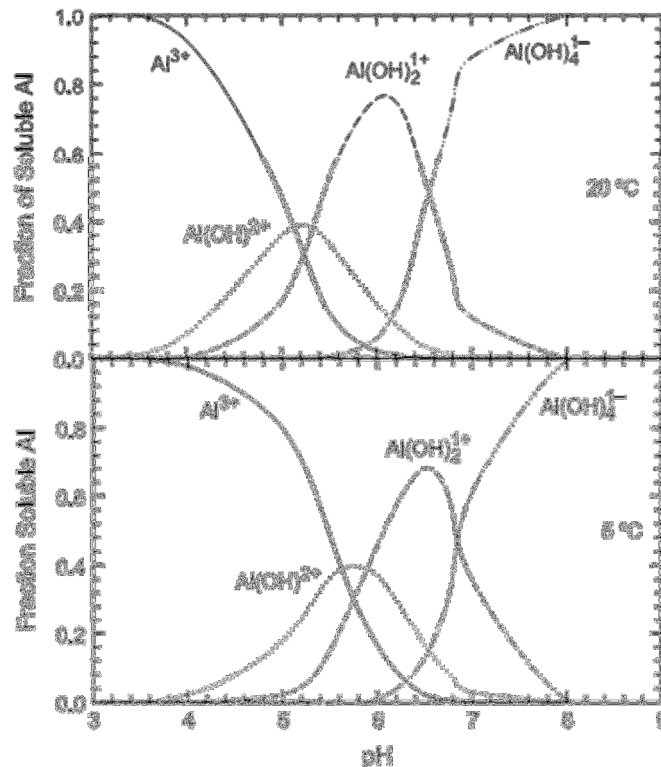
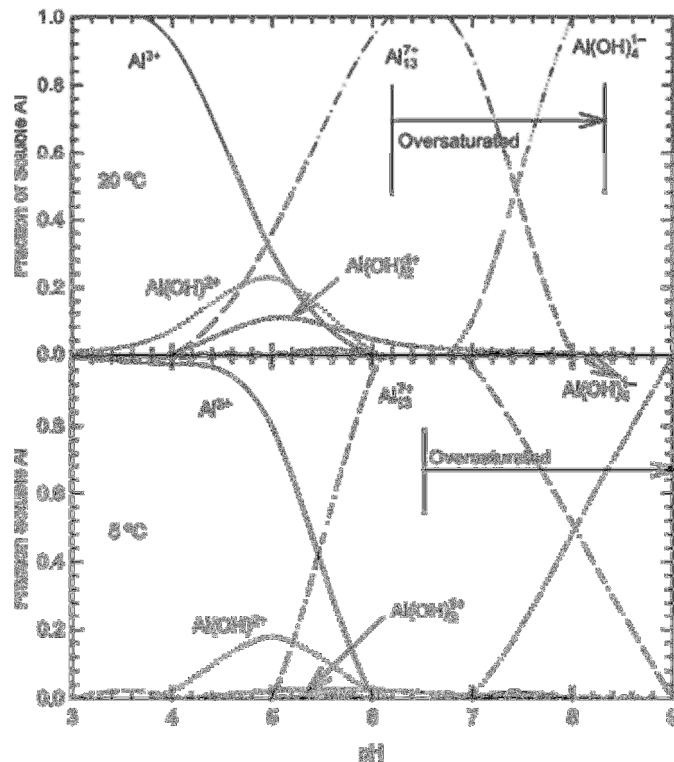


Figura 3.6 – Distribuição teórica das espécies de alumínio, aquando da utilização de sulfato de alumínio.

(Fonte: Pernitsky e Edzwald, 2006)

Utilização de PACL como coagulante:

A Figura 3.7 ilustra a distribuição geral das espécies de Al para soluções de PACL, incluindo o polímero Al_{13} . Como no caso do sulfato de alumínio, as espécies dissolvidas carregadas positivamente são esperadas a valores de pH baixos. O Al_{13} predomina em valores de pH entre 5 e 7,5 para águas com temperaturas elevadas, para as águas com temperaturas baixas há uma ligeira deslocação para pH mais elevados. Acima de valores de pH de 6-6,5, dependendo da temperatura da água, o sistema fica sobressaturado causando a diminuição da precipitação.



Nota: a $Al_T=1\text{ mg/L}$ a solução está, teoricamente, sobressaturada com $Al(OH)_3(am)$ para pH superior a 6,2 a 20 °C e superior a 6,5 a 5 °C.

Figura 3.7 –Distribuição teórica de espécie de alumínio para soluções de PACL ($Al_T=1\text{ mg/L}$).

(Fonte: Pernitsky e Edzwald, 2006)

ii) **Matéria Orgânica Natural**

A matéria orgânica natural forma complexos estáveis com o Al. A presença de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) nas águas destinadas ao abastecimento público podem afectar a especiação do Al. A Figura 3.8 mostra os resultados obtidos num estudo realizado por Wang *et al.* (2010)a. que analisaram os efeitos das concentrações de ácidos húmicos e fúlvicos na especiação do alumínio. O agente coagulante utilizado neste estudo foi o policloreto de alumínio. Para o aumento das concentrações de AF de baixo peso molecular (<5000 Dalton) a especiação do Al variava ligeiramente, havendo aumentos da concentração de Al solúvel (Sol-Al) e de complexos Al e matéria orgânica (OM-Al), tendo estes últimos maior percentagem no Al total (Tot-Al); na presença de AF de alto peso molecular (≥ 5000 Dalton) a concentração de Al solúvel aumentou rapidamente, sendo a espécie predominante, também se verificou o aumento da concentração de Al polimérico (Pol-Al), por outro lado a concentração de Al inorgânico mononuclear (IM-Al) variou ligeiramente. Relativamente aos efeitos dos AH, concluíram que eram muito similares aos efeitos observados dos AF de alto peso molecular. Apresentou reduzidos efeitos na concentração de Al inorgânico mononuclear e efeitos visíveis na concentração de Al polimérico, com um aumento significativo deste (Wang *et al.*, 2010a.).

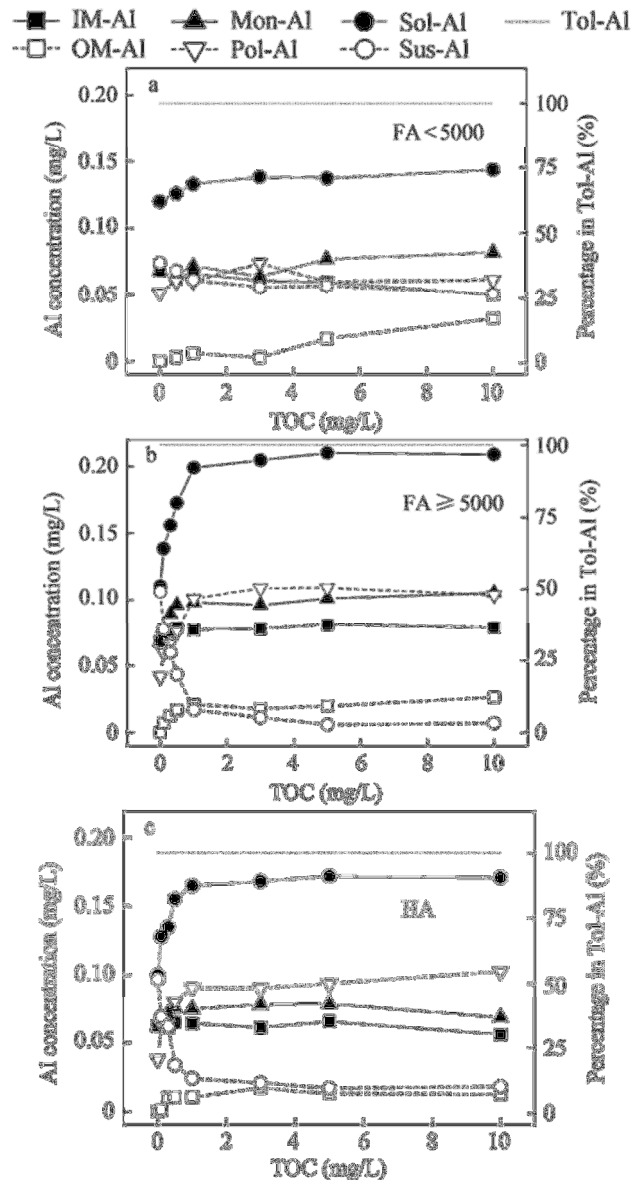


Figura 3.8 – Efeitos das concentrações de AH e AF na especiação do alumínio a pH = 7,5.

(Fonte: Wang *et al.*, 2010a.)

iii) Fluoreto, Ortofosfatos e Sílica

O fluoreto existe universalmente na água destinada ao consumo humano e pode competir com o ião OH^- formando um complexo estável de alumínio e fluoreto em condições moderadamente ácidas. Numa experiência efectuada por Wang *et al.* (2010)b. a pH 7,50, as espécies de alumínio não variaram muito com o aumento da concentração de fluoreto, indicando que em condições moderadamente básicas o fluoreto não compete com o ião OH^- existindo maioritariamente como F^- . A valores pH baixos os efeitos do fluoreto tornam-se significativos à medida que o pH é reduzido, a pH 6,50 as concentrações de Al monomérico (Mon-Al) e Al solúvel (Sol-Al) aumentam à medida que a concentração de fluoreto aumenta. Concluíram que o valor do pH para o qual o alumínio apresenta solubilidade mínima varia entre 6.50 e 7,00 tendo em conta o aumento da concentração de fluoreto.

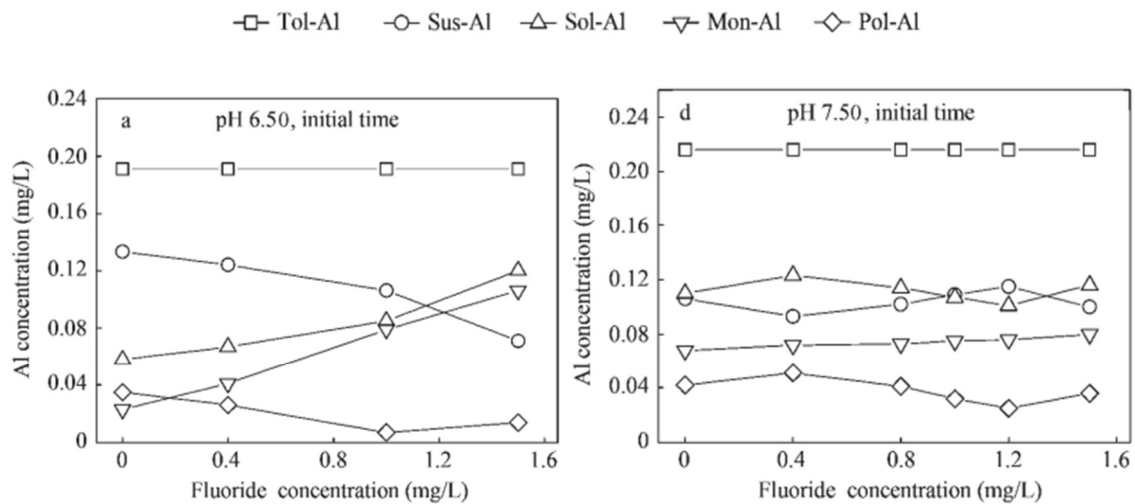


Figura 3.9 – Efeitos da concentração do fluoreto na especiação do alumínio a 293,15K, para valores de pH de 6,50 e 7,50.

(Fonte: Wang *et al.*, 2010b.)

Geralmente, são adicionados ortofosfatos no tratamento de água após a filtração para controlar a corrosão das tubagens. Ainda no estudo de Wang *et al.* (2010)b. estes afirmam que os efeitos dos ortofosfatos na especiação do alumínio varia com os valores de pH. A pH 6,50, quando a concentração de ortofosfatos aumenta, a concentração de Al em suspensão (Sus-Al) também aumenta e as concentrações de Al solúvel (Sol-Al) e Al monomérico (Mon-Al) diminuem, indicando que a forte influência dos ortofosfatos a este pH. A pH 7,50 a concentração de ortofosfatos tem pouca influência na distribuição das espécies de alumínio. Concluíram que na gama de pH normal de uma água de abastecimento público (entre 7,00 e 8,50) o efeito dos ortofosfatos não é significativo.

A sílica está presente nas águas naturais na forma predominante como Si(OH)_4 e pode ser adicionada no processo de coagulação como ácidos polinucleares de sílica. No seu estudo, Wang *et al.* (2010)b. observaram que o ácido sílico tanto na forma mononuclear como na polinuclear afectavam a especiação do alumínio a um pH de 7,50. Com o aumento de ácido de silício mononuclear, a concentração de Al monomérico (Mon-Al) e de Al solúvel (Sol-Al) aumentou e a concentração de Al em suspensão (Sus-Al) diminuiu. Com o aumento do ácido de silício polinuclear o Al solúvel aumentou, no entanto o Al monomérico diminuiu. Concluíram que o ácido de silício polinuclear era mais efectivo que o ácido de silício mononuclear na combinação com Al monomérico formando compostos complexos solúveis.

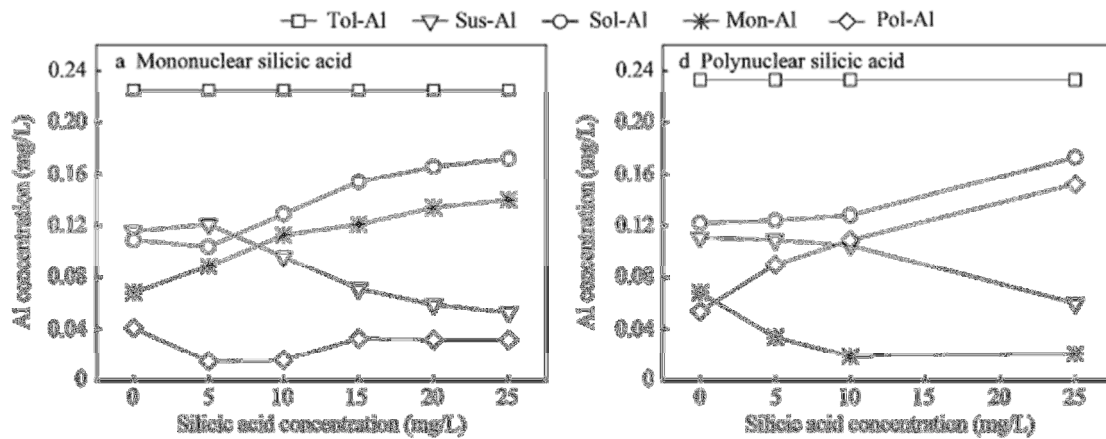


Figura 3.10 – Efeito da concentração do ácido silícico mononuclear e polinuclear na especiação do alumínio (a 293,15 K).

(Fonte: Wang *et al.*, 2010b.)

Durante o tratamento da água, as espécies de Al presentes no coagulante e na água bruta são transformadas em várias formas.

Driscoll e Letterman (1988) estudaram as frações de Al na água bruta e na tratada. Concluíram que o Al total aumentava 5 vezes depois da adição do coagulante e filtração, que cerca de 11% do alumínio (proveniente da água bruta e da adição de coagulante) não era removido durante o tratamento e que o residual de alumínio originado entrava na rede de distribuição. Observaram que, em resultado do tratamento, a distribuição de alumínio era alterada em três formas: antes do tratamento o alumínio estava presente na forma solúvel (30%) e na forma monomérica orgânica (70%), a concentração da forma monomérica inorgânica mostrou-se insignificante; depois do tratamento verificou-se que apenas 14% da forma solúvel estava presente e que o restante estava associado a matéria orgânica (24%), 45% na forma de complexos hidróxidos monoméricos ou complexado com fluoreto (17%). Ou seja, a fração de alumínio dominante após o tratamento era a monomérica inorgânica (62% do total) (ATSDR, 2008; Srinivasan *et al.*, 1999).

Num outro estudo realizado por Van Benschoten e Edzwald (1991) em duas ETA, as águas de origem apresentavam predominantemente concentrações de alumínio dissolvido. Neste estudo observaram também o aumento da concentração de Al dissolvido após o tratamento e que estava presente 70 a 80% de Al dissolvido na água tratada (ATSDR, 2008) (Srinivasan *et al.*, 1999).

Gardner e Gunn (1991) efectuaram um estudo em três ETA e verificaram que em duas das três estações o alumínio transformava-se durante o tratamento em espécies quimicamente mais instáveis e com baixo peso molecular (ATSDR, 2008; Srinivasan *et al.*, 1999).

Estes estudos mostraram que apesar do tratamento de água reduzir a concentração total de alumínio na água tratada, pode aumentar a concentração de espécies de baixo peso molecular, quimicamente reactivas e de alumínio dissolvido.

3.3 POTENCIAIS CAUSAS DA PRESENÇA DE ALUMÍNIO NAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

A presença de alumínio nas águas tratadas é frequentemente referida como alumínio residual e consiste em espécies de Al particulado e dissolvido. A origem da presença de alumínio na água tratada pode ser devida à adição de coagulantes à base de alumínio no tratamento de água e/ou à presença de elevados teores de alumínio nas origens de água utilizável para produção de água para abastecimento público.

Em certas circunstâncias, como por exemplo no caso de não ser correctamente aplicada, a adição de coagulantes à base de alumínio está na origem das altas concentrações de Al verificadas nas águas tratadas, muitas vezes superiores às existentes nas massa de água de origem para captação. Tipicamente, parte do coagulante adicionado à água bruta não é removido durante o tratamento e permanece como residual. Driscoll e Letterman (1988) referiram que aproximadamente 11% do *input* de Al (da água bruta e da adição de sulfato de alumínio) permanecia na água tratada como residual, sendo depois transportado para a rede de distribuição de água (Srinivasan *et al.*, 1999).

O Al particulado é facilmente removido se sujeito a uma eficiente operação sólido-líquido (coagulação/floculação/decantação e filtração). As espécies dissolvidas são mais complexas e podem incluir complexos formados com matéria orgânica natural (MON), fluoreto, fosfato, sulfato e ião hidroxilo. Assim, o conhecimento da forma predominante de alumínio no residual é importante, uma vez que se esta for a particulada pode indicar deficiências no processo de filtração ou, no caso de ser a solúvel, pode indicar problemas no processo de coagulação (Kim, 2005; Bratby, 2006).

A presença de um residual de alumínio na água tratada pode ser atribuída a um processo de tratamento inadequado ou a uma exploração/manutenção deficiente e controlo e gestão desajustados.

Em termos de operação as causas recaem sobre:

- i) Tratamento não direccionado para águas destinadas à captação para abastecimento público com elevados níveis de alumínio;
- ii) Dosagem de coagulantes à base de alumínio no tratamento da água;
- iii) pH e temperatura da água;
- iv) Nível de carbono orgânico dissolvido (COD);
- v) Eficiência da mistura;
- vi) Eficiência do processo de filtração.

No que respeita as causas referentes à manutenção e controlo referem-se as seguintes:

- i) Monitorização inadequada;

- ii) Falta de pessoal especializado;
- iii) Erro humano.

3.3.1 CAUSAS DECORRENTES DO TRATAMENTO DE ÁGUA

Como foi referido na secção 2.1.3 o alumínio é um componente comum na litosfera e é insolúvel na água em condições normais. No entanto, a acidificação das massas de água induz um aumento na solubilidade do alumínio, tornando-o mais biodisponível. A presença de elevadas concentrações de alumínio numa água bruta implica a possível formação de residual.

É essencial a adequação da exploração às alterações das características da água bruta. A constante variação destas características da água tem de ser monitorizada, uma vez que pode acontecer um desajuste das condições óptimas de tratamento e permitir a formação de residual de alumínio, deteriorando a qualidade da água tratada.

As concentrações de Al aumentam significativamente nas massas de água quando estas estão sujeitas a ventos fortes e precipitações intensas, a sazonalidade influencia as concentrações de Al nas massas de água.

A utilização de coagulantes com base de alumínio no tratamento permite a remoção da maior parte do alumínio associado à matéria particulada, mas, no entanto, introduz uma quantidade significativa de alumínio dissolvido biodisponível.

A temperatura, pH e a turvação são factores importantes na determinação da solubilidade do Al e, consequentemente, do residual de alumínio.

Como foi referido na secção anterior (secção 3.2) a distribuição das espécies depende muito do pH e temperatura, consequentemente o processo de destabilização (coagulação) também. O intervalo de pH óptimo de coagulação é aquele em que a espécie insolúvel hidróxido de alumínio é predominante, fora desse intervalo as espécies predominantes são solúveis e o processo de coagulação não é eficaz, havendo a possibilidade do residual apresentar elevadas concentrações. O intervalo óptimo de pH na coagulação é entre 6,8 e 7,5, podendo em certas condições ser efectivo num intervalo com um espectro mais alargado, entre 5,5 e 8,5.

Da observação da Figura 3.11 é possível retirar que o mínimo de residual de alumínio é obtido a valores de pH dentro do intervalo óptimo de coagulação. Para o limite legislado de alumínio residual, 200 µl de Al, o pH deve estar aproximadamente entre 5,0 e 7,5. Se o limite fosse de 50 µl de Al, o intervalo aproximado deveria estar entre 5,5 e 7,0 (Bratby, 2006; Gray, 2008).

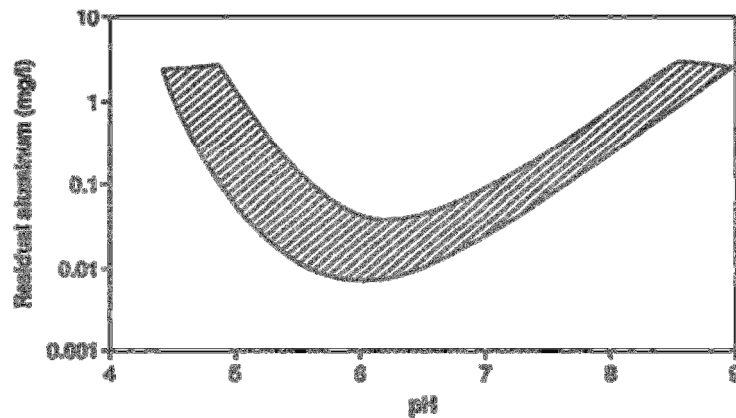


Figura 3.11 – Alumínio residual determinado realizando *Jar-Tests* e usando uma membrana de filtros entre 0,05 e 0,45 μm .

(Fonte: Bratby, 2006)

Uma vez que a alcalinidade regula o pH, é necessário repor por vezes alcalinidade à solução. Quando a água bruta apresenta alcalinidade reduzida, a adição do coagulante pode consumir parte dessa alcalinidade e baixar o pH, podendo este sair do intervalo óptimo de coagulação e diminuir a eficiência do processo. Águas com alcalinidade elevada requerem doses maiores de coagulantes para diminuir o pH a valores favoráveis para coagulação, este aumento de dose pode não ser o indicado para remover a turvação e a MON e resultar no aumento de residual de alumínio no final do tratamento (Bratby, 2006).

A temperatura também influencia o surgimento do residual de Al. O pH de solubilidade mínima aumenta a baixas temperaturas. Observou-se que a coagulação a baixas temperaturas pode dar aso à formação de turvação residual e por isso resultar num residual de Al elevado (Bratby, 2006; ATSDR, 2008).

A presença de valores elevados de concentração de alumínio residual nas águas de abastecimento pode ocorrer se a água bruta apresenta, particularmente, elevada turvação. Diversos investigadores concluíram que, em condições óptimas de coagulação, para níveis baixos de turvação na água filtrada (<0,1–0,15 NTU) resultam valores muito baixos de alumínio residual (Bratby, 2006; Srinivasan *et al.*, 1999).

A existência de matéria orgânica como ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, pode diminuir o efeito da coagulação e, por isso, aumentar a concentração de residual de alumínio. Ácidos fúlvicos e ácidos húmicos são substâncias orgânicas complexas que ao reagir com o alumínio formam complexos estáveis, a presença destes nas águas destinadas ao abastecimento público afecta a especiação e a solubilidade do alumínio (Wang *et al.*, 2010). Devido a esta complexação de espécies de alumínio com substâncias húmicas, o alumínio residual está ligado à remoção da MON. Estudos demonstraram que quando são adicionadas baixas concentrações de coagulante em águas húmicas, a concentração do residual de alumínio tende a ser relativamente alta, no caso contrário, quando são aplicadas doses elevadas de coagulante, a concentração de residual de alumínio é significativamente menor. O pH óptimo de coagulação

para a obtenção de um residual de alumínio mínimo é ligeiramente diferente do pH ótimo para a remoção de MON (Bratby, 2006).

Como foi referido, a utilização de coagulantes à base de alumínio pode aumentar a concentração de residual no final da linha de tratamento entre 40 a 50 % (Srinivasan e Viraraghavan, 2002; Wang e Cui, 2004). Se a dose de coagulante a adicionar for inferior à dose ótima de coagulante, a destabilização das partículas coloidais e posterior agregação não é eficaz, aumentando as concentrações de Al no final do tratamento. O mesmo acontece quando se aplica doses excessivas de agente coagulante, pois neste caso a destabilização dos colóides é efectuada mas depois tornam a estabilizar-se. A Figura 3.12 é representativa do referido anteriormente.

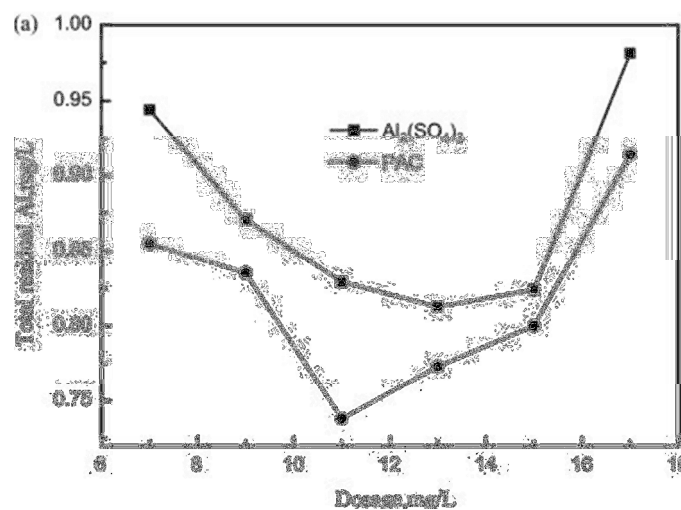


Figura 3.12 – Efeito da dosagem no residual de alumínio. (Amostra de água bruta com pH = $8,5 \pm 0,20$)

(Fonte: Yang *et al.*, 2010)

Se a mistura rápida não for efectiva, a coagulação/floculação e processos subsequentes são afectados, resultando na distribuição de uma água de fraca qualidade. Os parâmetros mais importantes que devem ser optimizados são: o gradiente de velocidade e o tempo de agitação. O tratamento é posto em causa nas seguintes condições: se a duração da mistura for muito curta ou muito longa ou se a energia aplicada à mistura for insuficiente (de Souza *et al.*, 2008).

A filtração é outro processo do tratamento de água que influencia as concentrações presentes de alumínio no final do tratamento. As taxas de filtração em função da área filtrante, do volume do material filtrante e em alguns casos do tempo de contato da água com o manto, são parâmetros que devem ser tomados com muita cautela para que o equipamento tenha uma boa performance e para a durabilidade do material filtrante. As velocidades elevadas de passagem da água pelo manto filtrante prejudicam a filtração, fazendo com que partículas mais finas atravessem, assim como velocidades muito baixas, além de pouco económicas, podem tornar ineficaz a filtração. A lavagem se não for eficaz pode também suscitar problemas com o

residual de alumínio. A literatura indica que o tamanho do poro e o tipo de material do filtro podem afectar significativamente as concentrações de Al dissolvido e particulado.

Em 1985, Rezania investigou os efeitos da filtração tendo em conta o material e a dimensão do poro na concentração de Al dissolvido. Testou três filtros, um de 0,45 micron de *cellulose acetate*, um de 0,2 micron de *cellulose acetate* e outro de 0,2 micron *polycarbonate*. O estudo concluiu que o filtro de 0,2µ de *cellulose acetate* exibia maior adsorção em comparação com os outros e o filtro de 0,2µ *polycarbonate* mostrou uma baixa taxa de adsorção (Srinivasan *et al.*, 1999).

3.3.2 CAUSAS DECORRENTES DA MANUTENÇÃO E CONTROLO

A falta de controlo e monitorização leva a um tratamento ineficiente, uma vez que as características da água estão constantemente a mudar é necessário conhecê-las para ajustar o tratamento.

Uma monitorização inadequada dos parâmetros chave do tratamento pode levar ao desajuste das condições óptimas das operações e, conseqüentemente, à obtenção de uma água tratada com qualidade inferior. Em particular, este desajuste pode implicar o surgimento de concentrações elevadas de alumínio no final do tratamento.

Paralelamente à monitorização, a realização de ensaios *Jar-Test* é crucial para garantir a eficiência do processo de coagulação. Erros nos ensaios *Jar-Test* comprometem todo o processo, assim como a não realização destes em situações de modificação das características da água bruta. Os resultados esperados obtidos em ensaios *Jar-Test*, mesmo que correctamente realizados, podem por vezes não coincidir com a realidade e, nesse caso, a procura da eficiência do processo recai sobre alguns indicadores que permitem analisar a operação. Os indicadores que nos permitem concluir que o processo não está a ser operado adequadamente são: a formação de flocos de tamanho reduzido, elevada turvação na água depois da operação de sedimentação, necessidade de efectuar mais lavagens dos filtros e toma de mais tempo na filtração (Spellman, 2003).

A qualidade da água no final do tratamento também está, em muito, dependente da especialização dos operadores e responsáveis da ETA. São estes que verificam a monitorização, efectuem a manutenção e tomam decisões. A falta de qualificação, pode incorrer na má gestão da ETA, dando origem a águas de baixa qualidade.

4. EFEITOS DO ALUMÍNIO PRESENTE NA ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

O alumínio é um elemento presente em abundância no ambiente e as suas propriedades físicas e químicas permitem a sua utilização numa variada gama de produtos de consumo e em diversos processos de diferentes áreas. A sua utilização no tratamento de água para abastecimento público tem gerado controvérsia, pois a introdução de sulfato de alumínio durante o tratamento pode levar ao aumento das concentrações residuais de alumínio de tal forma que a qualidade da água pode ser comprometida e a sua presença pode causar efeitos deletérios na saúde pública.

A presença de residual de alumínio no final do tratamento poderá levar ao aumento da turbidez, à diminuição da eficiência do processo de desinfecção e à deposição do precipitado hidróxido de alumínio na rede de distribuição, diminuindo a capacidade hidráulica. Os efeitos na saúde não se verificam apenas pela diminuição da desinfecção, como também, o consumo de água contendo teores elevados de alumínio pode resultar em efeitos adversos na saúde.

4.1 EFEITOS NO TRATAMENTO

Durante a decantação, a maior parte do coagulante usado no tratamento é removido nas lamas. No entanto, subsiste no sistema um baixo nível quando a hidrólise do coagulante não é completa. Valores mais elevados são encontrados quando certos parâmetros fulcrais, como o pH da água, não são controlados adequadamente.

A existência de concentrações de alumínio na forma precipitada ou a formação de precipitado após a filtração pode levar a nova agregação com a matéria remanescente e diminuir o efeito da desinfecção. A cloração é o processo de desinfecção mais usado no tratamento de águas de abastecimento público, uma vez que o cloro é o agente desinfectante que apresenta características mais próximas das desejáveis e apresenta baixo custo operacional. É o primeiro e último passo do tratamento, promovendo a desinfecção preliminar da água bruta e garantindo um residual na água tratada. Trata-se da última barreira à passagem dos organismos patogénicos ainda presentes na água para a rede de distribuição. Para que a desinfecção seja efectiva, a OMS sugere um valor-guia de turvação inferior a 1 NTU, caso contrário a presença de partículas e matéria em suspensão dificulta a acção do agente desinfectante tornando-se uma barreira entre este e os organismos patogénicos (Johnson *et al.*, 2009). Assim, a água que entra na rede de distribuição pode conter alguma turvação e microrganismos que, para além de conferirem à água sabor, odor e cor, podem ser prejudiciais para a saúde.

Da presença de concentrações de alumínio residual (de 3,6 a 6 mg/l) na rede de distribuição pode resultar a formação de micro-flocos e a deposição destes na rede (Srinivasan *et al.*, 1999)). A deposição destes micro-flocos nas tubagens está na origem do aparecimento de biofilme que consiste maioritariamente em bactérias. Estes depósitos são fontes de nutrientes microbianos. Na interface sólido-líquido, esta deposição pode afectar a capacidade hidráulica da tubagem, em particular, mesmo finas camadas podem resultar numa significativa queda de pressão na rede de distribuição de água (de Souza *et al.*, 2008; Sieliechi *et al.*, 2010).

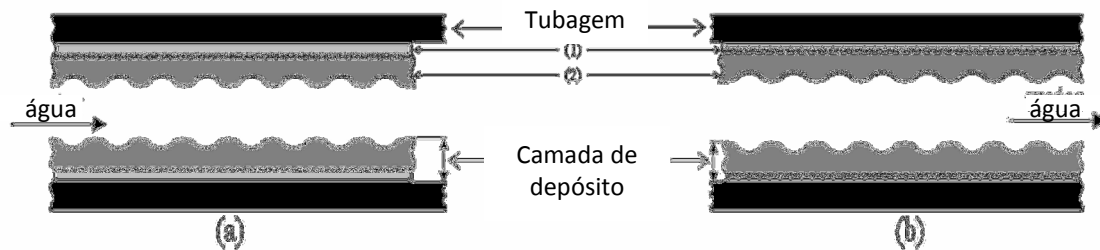


Figura 4.1 – Ilustração do fenómeno de deposição de alumínio nas tubagens. a) No caso de água com alta dureza. b) No caso de água com baixa dureza. (1) Camada de cálcio e carbonato de magnésio. (2) Depósito de cálcio e carbonato de magnésio/alumínio.

(Adaptado de: Sieliechi *et al.*, 2010)

A Figura 4.1 representa um esquema da deposição de alumínio na rede de distribuição de água potável. No caso da água com níveis de dureza elevados, a camada de cálcio e carbonato de magnésio é mais grossa e o depósito formado sobre ela é uma mistura de cálcio e carbonato de magnésio e alumínio. No caso da água apresentar níveis de dureza baixos, a camada (1) de cálcio e carbonato de magnésio é mais fina e a segunda camada (2) consiste principalmente no composto de alumínio.

Qualquer alteração no caudal que circula na rede de distribuição de água pode levar ao desprendimento de biofilme e tornar a água indesejável para consumo, afectando a qualidade organoléptica da água (Sieliechi *et al.*, 2010).

4.2 EFEITOS NA SAÚDE PÚBLICA

A toxicidade de um elemento resulta de três factores: do grau de susceptibilidade de cada indivíduo; da duração da exposição; e da concentração do tóxico biodisponível, isto é, da fracção absorvida através do tracto gastrointestinal, da pleura, ou da pele para a corrente sanguínea onde posteriormente está disponível para acumulação no cérebro e outros órgãos (National Environmental Health Forum, 1995).

A biodisponibilidade do alumínio depende da sua “predisposição” para ser absorvido, a qual é fortemente influenciada pela sua solubilidade. Como já foi discutido no presente trabalho, o

alumínio residual presente na água produzida para abastecimento público, está predominantemente na forma dissolvida, podendo, como foi demonstrado em diversos estudos, apresentar teores significativos de alumínio inorgânico monomérico (solúvel). Esta fracção é potencialmente mais biodisponível, e por isso potencialmente mais tóxica (National Environmental Health Forum, 1995). Apesar da absorção diária de alumínio, inerente ao consumo de água, ser relativamente reduzida não pode ser considerada insignificante, particularmente para grupos de risco como os idosos em que as taxas de absorção são tradicionalmente mais altas (Health Canada, 1998). Segundo de Bastos (2007) a existência de outros componentes da dieta também influenciam a absorção do alumínio, como é o caso do ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido láctico e málico, que podem formar complexos com o alumínio e aumentar significativamente a absorção. O fosfato, por outro lado, forma complexos com o alumínio tornando-o menos disponível para absorção (de Bastos, 2007). Alguns estudos epidemiológicos sugerem também que a sílica presente na água pode reduzir a absorção do alumínio e/ou facilitar a excreção (Rondeau *et al.*, 2008).

De acordo com Gupta *et al.* (2005) nunca foi demonstrado que o alumínio tenha alguma função biológica, sendo sugerido que o elemento tenha propriedades que são neutras ou incompatíveis com processos fundamentais à vida.

A toxicidade aguda do alumínio é fraca. No homem, o consumo via oral de doses não superiores a 7,2 mg/dia são toleradas sem qualquer manifestação causal de curto prazo. No entanto, o consumo de grandes quantidades de alumínio pode gerar um variado leque de efeitos nocivos, como ulceração de lábios e boca, anemia microcítica, osteomalecia, intolerância à glicose devido à uremia e pareagem cardíaca (Institut de Veille Sanitaire, 2003; de Bastos, 2007).

A quase totalidade dos efeitos observados no homem são consequência de toxicidade crónica. Os primeiros sinais de toxicidade ligados a uma exposição crónica ao alumínio resultaram de observações em ambientes profissionais e em pacientes com insuficiência renal crónica que requeriam diálise (Institut de Veille Sanitaire, 2003). Os distúrbios nos pacientes que realizavam tratamento de diálise eram observados quando a solução utilizada continha 0,5 µmol/l ou valores superiores de alumínio. Nestes doentes com insuficiência renal, o fluido de diálise contendo elevadas concentrações de alumínio entrava directamente na corrente sanguínea levando à acumulação do alumínio nos vários órgãos, incluindo cérebro, rins, fígado, ossos e coração, o que poderia desencadear condições patológicas como (de Bastos, 2007; Gupta, *et al.*, 2005):

- encefalopatia que pode levar à demência e morte, e
- osteodistrofia osteomaláica.

A presença de elevados teores de alumínio na solução de diálise era comum nos anos 80, no entanto, actualmente, com a utilização de técnicas de tratamento de água, como a osmose inversa, é possível evitar estes efeitos (de Bastos, 2007).

No entanto, se alguns efeitos resultantes da exposição crónica ao alumínio podem ser considerados como certos (encefalopatia, distúrbios psicomotores, danos no tecido ósseo sob a forma de osteomalacia e danos do sistema hematopoiético sob a forma de uma anemia hipocrómica), existem outros que permanecem ainda como suspeita, como é o caso da ligação existente com a Doença de Alzheimer (DA) em particular porque, apesar de há várias décadas ser objecto de vários estudos científicos, a relação causal ainda não pode ser tida como certa (Institut de Veille Sanitaire, 2003).

Hoje em dia não existe dúvida que se trata de um poderoso neurotóxico, constatação que resultou de enúmeros estudos experimentais realizados em animais e humanos. O primeiro estudo a demonstrar a neurotoxicidade do alumínio foi conduzido por Siem e Döllken e data de há mais de 100 anos (Flaten T. P., 2001).

A encefalopatia é uma das principais manifestações observadas que indicam a neurotoxicidade do alumínio uma vez que prova que este elemento é capaz de se acumular no cérebro e induzir degeneração neurofibrilar e morte neuronal (Rondeau *et al.*, 2000). São vários os estudos que indicam os efeitos deletérios da presença de alumínio no cérebro e que o consumo de alimentos e água contendo elevados teores de alumínio pode ter um papel no desencadear de doenças neurodegenerativas (Bakar C. *et al.*, 2010).

Em 1965, Klatzo e a sua equipa mostraram que injectando sais de alumínio no cérebro de coelhos levava à formação de novos neurofibrilares semelhantes àqueles encontrados em doentes de Alzheimer. Outro estudo pioneiro foi dirigido por Crapper e publicado em 1973. Neste estudo foi demonstrado que os doentes com DA apresentavam concentrações de alumínio no cérebro 2 a 3 vezes maiores que em indivíduos controlo (não doentes de Alzheimer; Gupta, *et al.*, 2005). Estes estudos foram então os precursores de muitos outros estudos que pretendiam descortinar a possível relação entre a exposição a determinadas doses de alumínio e o possível desencadeamento da DA. Apesar das provas existentes, esta hipótese continua a gerar controvérsia e a ser objecto de debate. Várias revisões bibliográficas apresentam os argumentos a favor e contra esta hipótese, de uma forma geral e sucinta são os seguintes (Gupta, *et al.*, 2005):

Argumentos a favor:

- existe definitivamente um efeito tóxico da presença de Al no cérebro;
- observação de níveis elevados de Al no cérebro de doentes com Alzheimer;
- a incidência de casos de DA aumenta em regiões onde a população está mais exposta ao Al.

Argumentos contra:

- nem todos os doentes de Alzheimer apresentam elevados teores de Al no cérebro e as placas senis que são comuns nestes doentes não foram observadas em ensaios de toxicidade do alumínio;
- foi demonstrado que os novos neurofibrilares em doentes de Alzheimer são compostos, principalmente, por proteínas Tau anormais, contrastando com os novos neurofibrilares aquando da presença de Al que são compostos por neurofilamentos normais;
- a incidência de distúrbios cognitivos e sintomas da DA não aumentam, apenas a transição para demência após diálise em doentes com disfunção renal é observada com o aumento dos níveis de Al.

Um número crescente de estudos epidemiológicos tem relacionado teores de alumínio na água de abastecimento público com o aumento da incidência de doenças neurológicas, em particular a Doença de Alzheimer. Na tabela que se segue sumarizaram-se os principais estudos efectuados nesta área bem como as suas características mais importantes.

Tabela 4.1 – Estudo epidemiológicos sobre a associação entre o alumínio na água de abastecimento público e distúrbios cognitivos, demência e DA.

(Adaptado de: Krewski *et al.*, 2007 e Frisardi *et al.*, 2010)

Nº	Referência e Localização	Tipo de estudo	Amostra	Análise do Alumínio na Água	Análise da Amostra	Resultados	Associação ^{a)}
1	Martyn et al. (1989), Reino Unido	Estudo Ecológico	450 com DA provável, 221 com DA possível, 519 com outra demência (40-69 anos)	Concentrações obtidas nas autoridades responsáveis e em companhias de água.	Tomografia computadorizada	DA provável, possível DA, outras demências	+
2	Flaten (1990), Noruega	Estudo Ecológico	14727 indivíduos, 586 com demência	n.d.	Atestados de óbito	Demência	+
3	Frecker (1991), Canadá	Estudo Ecológico	568345 óbitos, 379 com demência	Análise detalhada de amostras de água bruta colhidas em Junho e Outubro de 1986 em 6 comunidades de Bonavista Bay	Atestados de óbito	Demência	+
4	Neri e Hewitt (1991), Canadá	Estudo Ecológico, análise caso-controlo	2232 com DA ou demência pré-senil, 2232 controlo (≥ 55 anos)	Dados de qualidade da água obtidos no <i>Water Quality Surveillance Programme</i> do Minintério de Ambiente de Ontário	Registos de hospitalização	DA, demência pré-senil	+
5	Forbes et al. (1991; 1992; 1994), Canadá	Coorte prospectivo	782 indivíduos, 400 sintomas de distúrbios mentais (45 anos)	n.d.	Questionário	Distúrbios na função mental	+ (se teores de Al elevados e teores de fluoreto baixos e altos)
6	Wettstein et al. (1991), Suíça	Inquérito à população	805 indivíduos, 99 demência (82-85 anos)	n.d.	Realização de Exame Cognitivo Mini-Mental (MMSE)	n.d.	-
7	Jacqmin et al. (1994), Jacqmin-Gadda et al. (1996), França	Coorte prospectivo	3777 indivíduos (≥ 65 anos)	n.d.	Resultados < 24 no Exame Cognitivo Mini-Mental (MMSE)	Distúrbios cognitivos	+ (se teores de sílica baixos e pH baixo)
8	Forster et al. (1995) Taylor et al. (1995), Reino Unido	Caso-Controlo	109 demência pré-senil do tipo Alzheimer, 109 controlo (< 65 anos)	n.d.	Diagnóstico clínico	Demência pré-senil do tipo Alzheimer	-

Tabela 4.2 – Estudo epidemiológicos sobre a associação entre o alumínio na água de abastecimento público e distúrbios cognitivos, demência e DA. (Continuação)

(Adaptado de: Krewski *et al.*, 2007 e Frisardi *et al.*, 2010)

9	McLachlan et al. (1996), Canadá	Caso-Controllo	119 DA, 51 controlo	1º Al medido na última residência do indivíduo antes da sua morte; 2º Medição da exposição residencial ao Al ponderada de 10 anos antes da morte.	Autopsia	DA	+
10	Sohn et al. (1996), Coreia	Estudo transversal	558 indivíduos, 45 distúrbios cognitivos (≥ 60 anos)	n.d.	Exame Cognitivo Mini-Mental (versão coreana)	Distúrbios cognitivos	-
11	Martyn et al. (1997), Reino Unido	Caso-controllo	Género masculino, 106 DA, 441 controlo (nascidos entre 1916 e 1945)	n.d.	Tomografia computadorizada, revisão do historial clínico	DA	-
12	Rondeau et al. (2000), França	Coorte prospectivo	253 demência, 182 DA (≥ 65 anos)	Em cada área residencial estudada o intervalo e a média da concentração de Al presente na água de abastecimento foi verificada (0,001 a 0,459 mg/l e a média de 0,009mg/l)	Diagnósticos clínicos	DA e demência	+
13	Gauthier et al. (2000), Canadá	Caso-controllo	68 DA, 68 controlo (≥ 70 anos)	Estudo sobre a especiação do Al na água de abastecimento de 54 municípios, as amostras foram colhidas entre 1995 e 1996 em 4 períodos diferentes.	Diagnósticos clínicos	DA	+ para Al monomérico - para as outras formas de Al
14	Gillette-Guyonnet et al. (2005), França	Coorte prospectivo	Género feminino (≥ 75 anos) 1) 7598 indivíduos 2) 1462 indivíduos	Questionário relativo ao consumo diário de água de abastecimento público e água mineral.	SPMSQ (do inglês, <i>Short Portable Mental Status Questionnaire</i>)	1) Demência 2) DA	1) - 2) -
15	Rondeau et al. (2008), França	Coorte prospectivo	1925 indivíduos (≥ 65 anos)	Utilizaram-se dois indicadores para o Al na água de abastecimento: 1) medida geográfica de exposição; 2) medida individual através da realização de questionário.	Exame Cognitivo Mini-Mental e diagnósticos clínicos	DA e demência	+

a) Resultados com sinal + indicam que foi encontrada associação, resultados com sinal - indicam que não foi encontrada associação.

n.d.: não disponível

Nestes estudos as metodologias utilizadas foram distintas bem como as escolhas feitas nas populações-alvo, medidas de exposição e efeito, e nas estratégias de análise estatística, o que impossibilita a comparação dos resultados observados nos diferentes estudos. Da tabela identificam-se dos 15 estudos referenciados, 10 estudos que concluem a favor de uma ligação existente entre o alumínio e doenças do foro neurológico e 5 que não. Da revisão bibliográfica constata-se que todas as metodologias são criticadas e propensas de distorção e confusão. Apesar das associações positivas serem em grande número, os riscos relativos obtidos não são elevados, sugerindo a possível influência de outros factores. No entanto, dado o uso de diferentes metodologias e o facto dos estudos serem realizados em diferentes zonas do mundo, dificilmente seria possível que o mesmo tipo de factor tenha tido influência em todos os estudos (Flaten T. P., 2001).

Outra dificuldade nos estudos envolvendo a DA, é a ainda incerta etiologia da doença. A DA é possivelmente o resultado de um processo multifactorial envolvendo componentes genéticas e ambientais, ambas modulados pelo processo normal de envelhecimento (Gauthier *et al.*, 2000).

Gauthier *et al.* (2000) enunciaram quatro limitações para os estudos epidemiológicos feitos até então, alguns dos quais estão presentes na tabela 4.1. Como foi referido anteriormente, a biodisponibilidade e toxicidade do alumínio depende da sua especiação. A primeira limitação que eles propõem recai precisamente nesta afirmação, pois a maioria dos estudos utilizaram como indicador de exposição o alumínio total. A segunda afirma que vários estudos determinaram a exposição no início dos sintomas da doença, o que não é, necessariamente, um reflexo da exposição a longo-prazo (como é o caso do estudo 1, 2, 4-8). A terceira afirma que o diagnóstico da DA não foi realizado com precisão em muitos dos estudos, como foi o caso dos estudos 4 e 8. E por último, que poucos estudos têm em consideração factores perturbadores como a idade (estudos 2, 5-9 e 11), o sexo (4, 5, 7, 8), ou o nível de educação (7 e 6) e nenhum teve em conta a exposição ocupacional e as características genéticas de cada indivíduo.

No presente trabalho serão debatidos em pormenor os três últimos estudos da tabela (Gauthier *et al.* (2000), Gillette-Guyonnet *et al.* (2005) e Rondeau *et al.* (2008) continuação do estudo de Rondeau *et al.* (2000)), pois considera-se que foram os que levaram a cabo um trabalho consistente e apresentaram uma melhor análise.

O trabalho realizado em 2000 por Gauthier e a sua equipa teve como objectivo avaliar a relação entre a exposição a longo-prazo a alumínio dissolvido e o desenvolvimento da DA. Concluíram que existe uma possível associação entre a exposição a alumínio monomérico e o desencadeamento da DA, a associação foi observada a concentrações de Al baixas (entre 10 e 377 µg/l Al total) e pH elevado. Foi o primeiro estudo a avaliar a influência das diferentes formas do alumínio e a ter em conta características genéticas, porém o número de indivíduos utilizado (68 casos) no estudo compromete as conclusões tiradas. (Gauthier *et al.*, 2000)

Em 2005 foi publicado o estudo dirigido por Gillette-Guyonnet que teve por objectivo investigar a potencial associação entre a composição físico-química da água de abastecimento público e o nível da função cognitiva nas mulheres e determinar os efeitos na DA. Neste estudo não foi encontrada nenhuma relação entre as funções cognitivas e o consumo de Al presente na água de abastecimento, nem nenhuma evidência para o papel do Al como factor de risco para a DA. Apesar do grande número, a população-alvo era voluntária e por isso não representativa da população geral. Uma possível razão para os resultados obtidos poderá ter a ver com as concentrações de Al observadas na água que, em comparação com outros estudos, era reduzida (de 0,01 a 0,063 mg/l). (Gillette-Guyonnet *et al.*, 2005)

O estudo de Rondeau e da sua equipa publicado em 2008 é uma continuação do estudo publicado em 2000. Neste estudo a população exposta é maior e foi seguida durante 15 anos. O principal objectivo foi analisar com mais acuidade o consumo diário de alumínio e a consequente relação. Neste estudo foi concluído que o declínio cognitivo e o risco de demência aumentaram aquando do consumo de água de abastecimento público com alumínio ($\geq 0,1$ mg/Al dia). Como limitação este estudo aponta, assim como os outros, a possibilidade de existência de factores que podem confundir e alterar os resultados. A grande vantagem deste estudo recai no facto de ter sido estimado o consumo diário individual do alumínio na água de abastecimento público. (Rondeau *et al.*, 2008)

Recentemente, foram publicados dois novos estudos, um no Brasil e outro na Malásia, que sustentam a hipótese da ligação entre a presença de alumínio na água de abastecimento público e a DA e demência. O estudo brasileiro de 2009 dirigido por Priscilla Costa Ferreira determinou as concentrações de Al e outros metais em amostras de água de abastecimento das habitações de idosos e em lares de terceira idade. Foi constatado que 26% das amostras excediam o valor máximo permitido (0,2 mg/l) e que, 11% dos idosos que habitavam em casas monitorizadas e 19% dos que viviam em lares, apresentavam diagnóstico da DA (Ferreira *et al.*, 2009). Neste estudo foram apenas recolhidas 46 amostras de água, sendo uma limitação pois não se considera ser uma amostra significativa. O estudo realizado na Malásia por Qayum, M.S. *et al* e publicado em 2011 determinou a concentração de alumínio na água de abastecimento de duas vilas com origens de água distintas e avaliou os potenciais riscos para a saúde humana. Calcularam o índice de risco associado e concluíram que para ambas as vilas que apresentavam valores de alumínio superiores aos legislados (0,2 mg/l) existia um potencial risco para a saúde humana e que se deveriam tomar acções para reduzir as concentrações de alumínio nas águas de abastecimento das duas localizações (Qaiyum *et al.*, 2011). Neste estudo a amostra estudada é considerada também pequena uma vez que foram envolvidas apenas 100 pessoas das duas vilas.

Existem por todo o mundo casos em que populações receberam nas suas casas águas com concentrações de alumínio muito acima dos valores limite legislados e que tiveram repercussões na saúde das populações visadas.

O caso mais documentado foi o acidente ocorrido em Camelford, no Reino Unido em 1988. Foram colocadas erradamente 20 toneladas de uma solução de 8% de sulfato de alumínio no tanque de contacto de cloro, que está imediatamente antes do reservatório de água tratada para posterior distribuição. Entraram no sistema de distribuição de água de cerca de 20 000 habitantes elevadas doses de sulfato de alumínio. Estima-se que a concentração máxima de sulfato de alumínio no reservatório de água tratada, após o acidente, fosse de 3900 mg/l, o equivalente a aproximadamente 600 mg de alumínio/l e 3300 mg de sulfato/l. Só seis semanas depois do acidente é que foi admitida culpa, o acidente deveu-se à falta de pessoal especializado e de responsáveis no local (Ramsden, 1996). Num estudo realizado três anos depois do acidente, tendo como amostra 85 pessoas, das quais, 55 habitantes de Camelford e 15 pares de irmãos, tendo estes últimos servido como grupo de controlo, concluiu que 42 dos 55 participantes tiveram um mau desempenho nos testes psicomotores e que, no geral, foram notavelmente piores do que o previsto para os seus níveis de QI. Um estudo realizado a uma habitante do sexo feminino de 58 anos que apresentou deterioração do estado mental após o incidente indicou que havia alterações ao nível da massa branca e que os valores de alumínio presentes no córtex cerebral eram típicos de doentes com a DA, de doentes com encefalopatias induzidas e de doentes com encefalopatias associadas a diálise, a habitante faleceu em 2004 com o seu estado agravado (Coelho, 2008).

Em Portugal, Évora tem um histórico de 17 anos de problemas com o alumínio na água de abastecimento. O ano de 1993 ficou marcado pela morte de 25 doentes da Unidade de Hemodiálise do Hospital Distrital de Évora. As análises realizadas aos doentes revelaram altos teores de alumínio no sangue. A situação foi explicada pela presença de alumínio na água de abastecimento público, devido à intensa seca que se fazia sentir e, pelo mau funcionamento da estação de tratamento de águas do hospital para retirar o excesso em alumínio. Em 2010, o abastecimento de água foi interrompido no concelho de Évora, uma vez que a água bruta para captação da albufeira de Monte Novo continha excesso de alumínio, atingindo 350 mg/l. O motivo de tal concentração de alumínio foi a presença de lamas com alumínio depositadas há anos nas imediações da estação de tratamento que com a intensa precipitação escorreram para a massa de água (Geraldes, 2010). Também foi sugerido como hipótese a dosagem de coagulante em excesso, uma vez que devido à precipitação intensa a massa de água possuía níveis elevados de turvação.

5. REMOÇÃO/MINIMIZAÇÃO DO ALUMÍNIO PRESENTE NAS ÁGUAS DESTINADAS AO ABASTECIMENTO PÚBLICO

Os benefícios da utilização de sais de alumínio como agente coagulante no tratamento de águas destinadas ao abastecimento público são reconhecidos. No entanto, considerando os potenciais efeitos nefastos do alumínio na saúde, é necessário actuar de forma a minimizar as concentrações de alumínio no final do tratamento.

Existem várias abordagens para a minimização do residual de alumínio no tratamento convencional, entre elas utilizar o pH óptimo no processo de coagulação, evitar a sobredosagem do agente coagulante, garantir uma mistura apropriada, otimizar a velocidade das pás na floculação e garantir uma eficiente filtração. Sob condições operacionais adequadas, é possível atingir concentrações de alumínio de 0,1 mg/l ou inferiores em ETA de grandes dimensões. Em ETA de pequenas dimensões é difícil atingir estes valores, podendo atingir, no entanto, valores de 0,2 mg/l de Al ou até inferiores nas águas tratadas. (WHO, 2003)

Para a obtenção de valores reduzidos de alumínio no final do tratamento existem também outras hipóteses como a utilização de coagulantes alternativos ou processos de tratamento alternativos, no entanto, aliado a estas alterações devem estar estudos rigorosos de segurança e eficácia (Niquette *et al.*, 2004).

5.1 REMOÇÃO

A remoção do alumínio nas águas destinadas ao abastecimento público pode ser levada a cabo por vários métodos, no entanto a efectividade de remoção não é igual para todos.

A Tabela 5.1 é referente à efectividade dos processos de tratamento de água disponíveis para a remoção do alumínio.

Tabela 5.1 – Processos para a remoção de alumínio na água.

(Adaptado de: Srinivasan *et al.*, 1999)

Processo	Eficiência (%)	Observações
Arejamento/ <i>Stripping</i>	0 - 20	Fraco
Coagulação-Sedimentação-Filtração	0 - 60	Moderado
Amaciamento com cal	40 - 70	Moderado a bom
Permuta Iónica – Resina aniónica	0 - 20	Fraco
Permuta Iónica – Resina catiónica	90 - 100	Bom a Excelente
Osmose Inversa	90 - 100	Excelente
Ultrafiltração	Informação insuficiente
Electrodialise	90 - 100	Excelente
Oxidação Química/ Desinfecção	0 - 20	Fraco
Adsorção - CAG	Informação insuficiente
Adsorção - CAP	Informação insuficiente
Alumina Activada	Informação insuficiente

Da observação da tabela retira-se que os tratamentos por permuta iónica em resina catiónica, por osmose inversa e por electrodialise podem remover entre 90 a 100% do alumínio presente na água. Os métodos de tratamento como o arejamento /*stripping*, oxidação química/desinfecção e permuta iónica com resina aniónica não são efectivos para a remoção do alumínio. Processos combinados de coagulação, sedimentação e filtração, assim como amaciamento são moderadamente efectivos. (Srinivasan *et al.*, 1999) No entanto, sendo esta a linha de tratamento mais vastamente utilizada, estes processos devem ser optimizados ao máximo. Em seguida destacam-se alguns pontos essenciais para a sua optimização segundo de Souza *et al.*, 2008:

- garantir a dose de coagulante óptima para a qualidade da água bruta;
- garantir que a concentração do coagulante é tal, que as dosagens sejam facilmente ajustáveis;
- garantir que qualquer ajustamento na dosagem é baseado em resultados experimentais (por exemplo resultados de *Jar-Test*) e não em cálculos ou observações;
- garantir que o pH e a alcalinidade da água bruta está de acordo com os resultados experimentais;
- garantir intensidade e duração suficientes na mistura;

- garantir que o equipamento de doseamento (bombas, tubagens e tanque) é mantido limpo e sem impurezas nas tubagens;
- monitorizar regularmente os níveis de coagulante nos tanques de dosagem para garantir que o coagulante é adicionado à taxa exigida;
- garantir tempo de retenção e velocidade de mistura suficientes na unidade de floculação;
- assegurar que a velocidade ascensional é inferior à velocidade de sedimentação no decantador;
- tanques de decantação cobertos são mais eficientes pois estão protegidos das intempéries;
- investigar a utilização de adjuvantes na coagulação.

A implementação de *enhanced coagulation* para ETA que utilizam coagulantes à base de alumínio é uma opção de baixo custo, mas no entanto de curto prazo. Permite maximizar a remoção de agentes patogénicos, gerar níveis de turvação baixos e minimizar o residual de alumínio no final do tratamento (Niquette *et al.*, 2004).

6. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A presença de um residual de alumínio na água destinada ao consumo humano pode ter consequências a nível da saúde da população servida e a nível do próprio sistema de distribuição.

As implicações do alumínio na saúde não são claras. Foram vários os estudos que relacionaram as concentrações de alumínio no cérebro e doenças neurodegenerativas, no entanto, não existe ainda um consenso a este respeito. Devido a esta lacuna, a legislação no que respeita o teor de alumínio na água não parece contemplar os efeitos deste metal na saúde humana, mas apenas questões relacionadas com a qualidade organoléptica da água. Salienta-se o facto de que o cumprimento da legislação também só garante o controlo da concentração de alumínio total. Esta informação é insuficiente para concluir acerca da toxicidade e biodisponibilidade do alumínio, uma vez que as espécies como o Al^{3+} são mais tóxicas do que, por exemplo, quando o alumínio está complexado. É de referir também, e tendo em conta o valor paramétrico estabelecido (0,2 mg/l), que um dos estudos mais completos sobre este tema, o trabalho de Rondeau *et al.* (2008), conclui que a partir de valores superiores ou iguais a 0,1 mg/l de alumínio na água produzida para abastecimento público o risco de demência e declínio cognitivo aumentava. Apesar da legislação não o referir, pelo princípio da precaução, as ETA que utilizam coagulantes à base de alumínio devem monitorizar as concentrações de Al e obter um residual de alumínio o mais reduzido possível. Nesse sentido, a elaboração de um perfil de Al ao longo do tratamento é também importante pois permite perceber a eficiência das operações e processos unitários da ETA e optimizá-los.

A presença de Al na água tratada no final do tratamento é frequentemente atribuída a problemas na ETA, nomeadamente a uma exploração inapropriada, com deficiências nos processos e operações e/ou na manutenção, controlo e gestão desajustadas. A manutenção das condições óptimas de coagulação é extremamente importante, uma vez que a adição de coagulante à base de Al pode aumentar cerca de 40 a 50 % a concentração de Al no final do tratamento face à concentração presente na água bruta. A operacionabilidade de unidades como a filtração também é crucial no que diz respeito à quantidade de residual de Al presente na água final. O conhecimento das fracções do residual de Al pode indicar onde reside o problema da ETA. Se a espécie predominante for a solúvel pode indicar deficiências no processo de coagulação se for a particulada pode indicar problemas na etapa da filtração.

A criação de procedimentos operacionais para a minimização da concentração de Al na água tratada deve ser avaliada segundo a sua viabilidade técnica e económica e caso a caso. Existem várias opções para a minimização do residual de Al, a mais viável será a optimização de toda a sequência de tratamento. A utilização do agente coagulante PACL em detrimento do

tradicional sulfato de alumínio é também considerada vantajoso. Existem também no mercado algumas alternativas ao uso de coagulantes à base de alumínio, entre elas cloreto de ferro, sulfato de ferro e polímeros orgânicos, catiónicos e aniónicos. A escolha do coagulante é baseada em determinados factores como: a turvação presente na água, o pH, a alcalinidade, a temperatura, a origem da água para captação e o nível de acidificação. Cada alternativa tem vantagens e desvantagens, incluindo potenciais riscos para a saúde e ambiente (Udeh, 2004). Apesar de existirem outras alternativas, presentemente, os coagulantes à base de sais de ferro são a única opção válida como coagulante principal. Todas as outras alternativas precisam de mais investigação (Niquette *et al.*, 2004). A substituição de coagulantes à base de alumínio numa ETA implica a alteração de reagentes (coagulantes e floculantes), a reoptimização do processo e a eventual reestruturação das instalações. Os efeitos da alteração do agente químico utilizado no processo de coagulação podem ser classificados em 4 categorias: técnica, económica, social e ambiental (Niquette *et al.*, 2004).

Em alternativa, levanta-se a hipótese de implementação de técnicas de tratamento não convencionais mais eficientes para a remoção do Al como os processos de separação por membrana (nanofiltração e osmose inversa), a permuta iónica em resina catiónica e a electrodialise. Nestes casos, para evitar reestruturações no sistema de tratamento, é possível adoptar estas técnicas como etapa final do tratamento, sendo a realização de um *bypass* vantajosa, pois permite garantir a qualidade pretendida da água e a redução da concentração de alumínio no final do tratamento sem ser necessário a realização de outros procedimentos.

No caso da origem de água para captação apresentar elevadas concentrações de Al, considera-se aconselhável a inspecção do terreno envolvente à massa de água com o objectivo de averiguar a existência de possíveis fontes de contaminação deste elemento. A utilização de sistemas de tratamento não convencionais como os mencionados anteriormente (nanofiltração, osmose inversa, a permuta iónica em resina catiónica e a electrodialise) são também indicados para estes casos.

Na impossibilidade de efectuar alterações nas ETA, a população poderá optar por sistemas de remoção na própria habitação. Seria aconselhável a consciencialização da população para o problema, e uma maior divulgação de informação por parte das entidades competentes.

7. PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

A presença de alumínio na água produzida para abastecimento público tem sido bastante debatida e estudada nas últimas décadas, no entanto existe ainda bastante controvérsia da sua implicação na saúde dos consumidores. Não havendo ainda consenso sobre este tema, propõe-se, seguidamente, algumas acções que possam contribuir para a compreensão da possível relação deste elemento com o aparecimento de doenças neurodegenerativas e para a minimização do seu impacto:

- reduzir o valor paramétrico de alumínio na água produzida para abastecimento público por forma a prevenir qualquer suspeita de efeito na saúde humana;
- realizar perfis de alumínio ao longo do sistema de tratamento por forma a compreender o sistema e permitir optimizá-lo de imediato;
- investigar a possibilidade de utilização de agentes coagulantes alternativos no sistema de tratamento de água para abastecimento público;
- esclarecer a relação entre a presença de elevadas concentrações de alumínio no cérebro e o desencadeamento de doenças neurodegenerativas;
- investigar a influência de outros elementos, como por exemplo a sílica e o fosfato, nos efeitos do alumínio na saúde;
- realizar mais estudos epidemiológicos.

BIBLIOGRAFIA

- Alberti, G., D'Agostino, G., Palazzo, G., Biesuz, R., e Pesavento, M. (2005). Aluminium speciation in natural water by sorption on a complexing resin. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1779-1787.
- Almeida, G. (2009). *Operações e Processos Unitários*. Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- Alves, C. (2005). *Tratamento de Águas de Abastecimento*. Portugal: Publindústria, Produção de Comunicação,Lda.
- American Water Works Association. (2003). *Principles and Practices of Water Supply Operations - Water Treatment - Third Edition*. Estados Unidos da América: American Water Works Association.
- ATSDR. (2008). *Toxicological Profile for Aluminium*. Consultado em Outubro 17, 2010, de Agency for Toxic Substances and Disease Registry: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp22.pdf>
- Bakar, C., Karaman, H. I., Baba, A., e Sengüenalp, F. (2010). Effect of High Aluminum Concentration in Water Resources on Human Health, Case Study: Biga Peninsula, Northwest Part of Turkey. *Arch Environ Contam Toxicol*, 58, 935-944..
- Binnie, C., Kimber, M., e Smethurst, G. (2002). *Basic Water Treatment, 3ª Edition*. Reino Unido: IWA Publishing.
- Bratby, J. (2006). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*. Reino Unido: IWA Publishing.
- Bursill, D. (2001). Drinking water treatment – understanding the processes and meeting the challenges. *Water Science and Technology: Water Supply Vol 1 No 1*, 1–7.
- Coelho, S. d. (2008). Estudo de potenciais efeitos na saúde pública resultantes da utilização de produtos químicos no tratamento de águas de abastecimento. *FCT - UNL*, 64-65.
- da Cunha, L. V., Oliveira, R., e Nunes, V. B. (n.d.). *Impactos das Alterações Climáticas Sobre os Recursos Hídricos de Portugal*. Portugal.
- de Bastos, M. C. (2007). *A Neurotoxicidade do Alumínio e Sistemas Neurais de Fosforilação*. Universidade de Aveiro - Departamento de Biologia.
- de Souza, P., Wensley, A., Blanckenberg, A., e de Villiers, H. (2008). Practical Engineering Considerations Regarding the Improved Management of Aluminium Residuals in Drinking Water. *Water Institute of SA*.
- Deves, O. D. (2008). Utilização da Água: Um Estudo do Potencial da Captação de Água das Chuvas e a Importância da Políticas Públicas e da Educação Ambiental. Brasil: *IV Encontro Nacional da Anppas*.
- Faust, S. D., e Osman, A. M. (1998). Removal of Particulate Matter by Coagulation. In *Chemistry of Water Treatment - 2ND Edition* (pp. 215-270). Estados Unidos da América: CRC Press LLC .

- Ferreira, P. C., Tonani, K. A., Julião, F. C., Cupo, P., Domingo, J. L., e Segura-Muñoz, S. I. (2009). Aluminum Concentrations in Water of Elderly People's Houses and Retirement Homes and Its Relation With Elderly Health. *Bull Environ Contam Toxicol*, 83, 565-569.
- Flaten, T. P. (2001). Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*, Vol. 55, No. 2, 187-196.
- Frisardi, V., Solfrizzi, V., Capurso, C., Kehoe, P. G., Imbimbo, B. P., Santamato, A., et al. (2010). Aluminium in the Diet and Alzheimer's Disease: From Current Epidemiology to Possible Disease Modifying Treatment. *Journal of Alzheimer's Disease*, 20, 17-30.
- Gauthier, E., Fortier, I., Courchesne, F., Pepin, P., Mortimer, J., e Gauvreau, D. (2000). Aluminum Forms in Drinking Water and Risk of Alzheimer's Disease. *Environmental Research, Section A* 84, 234-246.
- Geng, Y. (2005). Application of Flocc Analysis for Coagulation Optimization at the Split Lake Water Treatment Plant. University of Manitoba.
- Geraldes, H. (2010, Janeiro 6). *Évora e alumínio têm um passado com 17 anos*. Consultado em Janeiro 14, 2011, de Público: http://www.publico.pt/Local/evora-e-aluminio-tem-um-passado-com-17-anos_1416576
- Gillette-Guyonnet, S., Andrieu, S., Nourhashemi, F., de La Guéronnière, V., Grandjean, H., e Vellas, B. (2005). Cognitive impairment and composition of drinking water in women: findings of the EPIDOS Study. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 81, 897-902.
- Giordano, R., e Costantini, S. (1993). Some Aspects Related to the Presence of Aluminium in Waters. *Ann. Ist. Super. Sanità*, vol. 29, n. 2, 305-311.
- Gleick, P. H., Cooley, H., Cohen, M., Morikawa, M., Morrison, J., e Palaniappan, M. (2009). *The World's Water 2008-2009: The Biennial Report on Freshwater Resources*. Estados Unidos da América: Island Press.
- Gourier-Fréry, C., e Fréry, N. (2004). Aluminium. *EMC-Toxicologie Pathologie*, 1, 79-95.
- Gray, N. (1999). *Water Technology - An Introduction for Environmental Scientists and Engineers*. Arnold.
- Gray, N. (2008). *Drinking Water Quality - Problems and solutions, Second Edition*. Reino Unido: Cambridge University Press.
- Guibaud, G., e Gauthier, C. (2003). Study of aluminium concentration and speciation of surface water in four catchments in the Limousin region (France). *Journal of Inorganic Biochemistry*, 16-25.
- Gupta, V. B., Anitha, S., Hegde, M. L., Zecca, L., Garruto, R. M., Ravid, R., et al. (2005). Aluminium in Alzheimer's disease: are we still at a crossroad? *CMLS, Cellular and Molecular Life Sciences*, 62, 143-158.
- Health Canada. (1998). *Aluminum*. Consultado em Outubro 3, 2010, de Health Canada: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/aluminum/aluminum-eng.pdf
- Hemat, R. (2009). Water. Urotext.
- Imray, P., Moore, M. R., Callan, P. W., e Lock, W. (1998). *Aluminium: Report of an International Meeting*. Australia: National Environmental Health Forum.
- Institut de Veille Sanitaire. (2003). *Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de la population française à l'aluminium*. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments.
- Johnson, M., Ratnayaka, D. D., e Brandt, M. J. (2009). *Tworts's Water Supply, 6th Edition*. Oxford: Elsevier.

- Kim, S.-H. (2005). Enhanced Removal of Residual Aluminium and Turbidity in Treated Water Using Polymers. *Environ. Eng. Res. Vol 10, No 4*, 155-164.
- Kopáček, J., Ulrich, K.-U., Hejzlar, J., Borovec, J., e Stuchlik, E. (2001). Natural Inactivation of Phosphorus by Aluminum in Atmospherically Acidified Water Bodies. *Wat. Res. Vol 35 N°16*, 3783-3790.
- Krewski, D., Yokel, R. A., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Harry, J., et al. (2007). Human Health Risk Assessment for Aluminium, Aluminium Oxide, and Aluminium Hydroxide. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev*, 10, 1-269.
- Kumar, V., e Gill, K. D. (2009). Aluminium neurotoxicity: neurobehavioural and oxidative aspects. *Arch Toxicol*, 83, 965–978.
- Lian, H., Kang, Y., Arkin, Y., Bi, S., Li, D., Mei, S., et al. (2004). Fractionation of aluminum in natural waters by fluorometry based on the competitive complexation. *Analytica Chimica Acta*, 25-31.
- Malvern. (n.d.). *Zeta Potential theory*. Zeta Potential Series.
- Manahan, S. E. (2005). *Environmental Chemistry - Eighth Edition*. Estados Unidos da América: CRC Press LLD.
- Mendes, B., e Oliveira, J. F. (2004). *Qualidade da água para consumo humano*. Portugal: LIDEL, Edições Técnicas, Lda.
- Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., e Stoeppler, M. (2004). *Elements and Their Compounds in the Environment*. Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- MII. (2010). *Aluminum & Bauxite*. Retrieved Setembro 2010, from Mineral Information Institute: www.mii.org
- National Environmental Health Forum. (1995). *Report of an International Meeting*. National Environmental Health Forum.
- Niquette, P., Monette, F., Azzouz, A., e Hausler, R. (2004). Impacts of Substituting Aluminum-Based Coagulants in Drinking Water Treatment. *Water Qual. Res. J. Canada, Vol. 39, N° 3*, 303-310.
- OCDE. (2009). *Improving Water Management - Recent OCDE Experience*. IWA Publishing.
- Othman, M. N., Abdullah, M., e Aziz, Y. F. (2010). Removal of Aluminium from Drinking Water. *Sains Malaysiana* 39, 51-55.
- Parsons, S., e Jefferson, B. (2006). *Introduction to Potable Water Treatment Processes*. Australia: Blackwell Publishing Ltd.
- Pernitsky, D. J. (2004). *Coagulation*. Consultado em Dezembro 2010, de Alberta Water and WasteWater Operators Association: <http://www.awwoa.ab.ca/pdfs/Coagulation%20101.pdf>
- Pernitsky, D. J., e Edzwald, J. K. (2006). Selection of Alum and Polyaluminum Coagulants. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 55.2.
- Qaiyum, M. S., Shaharudin, M. S., Syazwan, A. I., e Muhaimin, A. (2011). Health Risk Assessment after Exposure to Aluminium in Drinking Water between Two Different Villages. *Journal of Water Resource and Protection*, 3, 268-274.
- Ramsden, E. (1996). *Chemistry of the Environment*. Reino Unido: Stanley Thornes.
- Rondeau, V., Commenges, D., Jacqmin-Gadda, H., e Dartigues, J.-F. (2000). Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study. *American Journal of Epidemiology*, vol.152, No.1, 59–66.

- Rondeau, V., Jacqmin-Gadda, H., Commenges, D., Helmer, C., e Dartigues, J.-F. (2008). Aluminium and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort. *American Journal of Epidemiology*, Vol. 169, No. 4, 489–496.
- Rosa, M. J., Vieira, P., e Menaia, J. (2009). *O tratamento de água para consumo humano face à qualidade da água de origem*. Portugal: Instituto Regulador de Águas e Resíduos, Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- Shammas, N. K. (2005). Coagulation and Flocculation. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shammas, *Physicochemical Treatment Processes* (pp. 103-138). Estados Unidos da América: Human Press.
- Sieliechi, J., Kayem, G., e Sandu, I. (2010). Effect of WATER Treatment Residuals (aluminum and iron ions) on Human Health and Drinking Water Distribution Systems. *International Journal of Conservation Science Volume 1, Issue 3*, 175-182.
- Sincero, A., e Sincero, G. (2003). *Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater*. Estados Unidos da América: IWA Publishing.
- Spellman, F. R. (2003). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Pperations*. Estados Unidos da América: CRC Press LLC.
- Srinivasan, P., e Viraraghavan, T. (2002). Characterisation and concentration profile of aluminium during drinking-water treatment. *Water SA Vol. 28 No. 1*.
- Srinivasan, P., Viraraghavan, T., e Subramanian, K. (1999). Aluminium in drinking water: An overview. *Water SA Vol. 25 No. 1*.
- Tomášková, H., Benešová, L., e Pivokonský, M. (2007). Optimisation of the Coagulation Process of Surface Water with High Content of Natural Aluminium *J. Hydrol. Hydromech.*, 55, 199–208.
- Tria, J., Butler, E., Haddad, P., e Bowie, A. (2007). Determination of aluminium in natural water samples. *Analytica Chimica Acta*, 153-165.
- Trindade, T., e Manuel, R. (2006). Protocolo Experimental - Ensaio de Tratabilidade em Águas Residuais (Tratamentos Físico-Químicos: Coagulação/Floculação). *Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Departamento de Engenharia Química, Laboratórios Integrados 6C*.
- Udeh, P. J. (2004). *A Guide to Healthy Drinking Water*. Estados Unido da América: iUniverse, Inc.
- UNESCO. (2009). *The United Nations World Water Development Report 3 - Water in a Changing World*. Reino Unido: UNESCO.
- UNESCO. (2010). *Climate Change Adaptation: The Pivotal Role of Water*. UNESCO.
- Vieira, P. R. (2009). Avaliação de desempenho de estações de tratamento .
- Wang, W., Yang, H., Wang, X., Jiang, J., e Zhu, W. (2010) a.. Effects of fulvic acid and humic acid on aluminum speciation in drinking water. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 211–217.
- Wang, W., Yang, H., Wang, X., Jiang, J., e Zhu, W. (2010) b.. Factors effecting aluminum speciation in drinking water by laboratory research. *Journal of Environmental Sciences*, 22, 47-55.
- Wang, Z.-h., e Cui, F.-y. (2004). Decreasing Residual Aluminium Level in Drinking Water. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 14, N.5.

Warby, R., Johnson, C. E., e Driscoll, C. T. (2008). Changes in Aluminum Concentrations and Speciation in Lakes Across the Northeastern U.S. Following Reductions in Acidic Deposition. *Environ. Sci. Technol.*, 8668-8674.

Water Quality Association. (n.d.). *Technical Application Bulletin - Aluminium*. Consultado em Novembro 2010, de Water Quality Association: <http://www.wqa.org/pdf/TechBulletins/TB-Aluminum.pdf>

Weng, L., Temminghoff, E. J., e Van Riemsdijk, W. H. (2002). Aluminum speciation in natural waters: measurement using Donnan membrane technique and modeling using NICA-Donnan. *Water Research*, 4215-4226.

WHO. (2003). *Aluminium in Drinking Water*. Consultado em Setembro 2010, de World Health Organization: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/wsh0304_53/en/index.html

Yang, Z., Gao, B., e Yue, Q. (2010). Coagulation performance and residual aluminum speciation of $Al_2(SO_4)_3$ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment. *Chemical Engineering Journal*.

Zouboulis, A., e Traskas, G. (2005). Comparable Evaluation of Various Commercially Available Aluminium-Based Coagulants for the Treatment of Surface Water and for the Post-treatment of Urban Wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1136–1147.

Zouboulis, A., Traskas, G., e Samaras, P. (2008). Comparison of Efficiency between Poly-aluminium Chloride and Aluminium Sulphate Coagulants during Full-scale Experiments in a Drinking Water Treatment Plant. *Separation Science and Technology*, 43, 6, 1507-1519.

